

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 19 NOVEMBRE 1928.

PRÉSIDENTENCE DE M. MAURICE HAMY.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **PRÉSIDENT** souhaite la bienvenue à M. **TH. DE DONDER**, Membre de l'Académie Royale de Belgique, qui assiste à la séance.

RADIOCHIMIE. — *Détermination du rôle de la lumière dans les réactions chimiques thermiques.* Note de M. **JEAN PERRIN**.

1. Arrhénius a supposé que, à toute température, pour chacune de nos espèces chimiques, la molécule se métamorphose parfois avec absorption d'un quantum défini d'énergie, en une *molécule activée* qui bientôt expulse ce quantum en régénérant la molécule primitive, et ainsi indéfiniment. Une espèce instable α se trouve ainsi toujours mélangée à une espèce stable Λ , et la thermodynamique impose au rapport de leurs concentrations la valeur $e^{-U_{\alpha\Lambda}/RT}$ où $U_{\alpha\Lambda}$ désigne l'énergie d'activation par molécule-gramme, R la constante des gaz, et T la température absolue. Si une vitesse de réaction est très sensible à la température, c'est que cette réaction se produit seulement entre molécules dont l'une au moins est activée, ce qui laisse subsister dans leur forme ordinaire les lois connues de la Mécanique chimique, mais en plus fait prévoir pour chaque constante de vitesse la valeur très sensible à la température

$$k = Be^{-U/RT}$$

qu'en effet l'expérience vérifie et où la constante expérimentale U doit être égale à la somme des énergies d'activation.

Ainsi la condition préalable de toute réaction sensible à la température est l'activation forcément endothermique des molécules ordinaires.

2. On a généralement admis que l'énergie nécessaire à cette activation est fournie par l'agitation moléculaire grâce à des *chocs* suffisamment violents. Mais divers chercheurs (Trautz, Jean Perrin, J. Duclaux, McC. Lewis) ont supposé, indépendamment, que cette énergie peut être fournie par la lumière où baignent forcément les molécules dans un milieu de température définie.

De façon précisée, admettons qu'une lumière de fréquence ν peut activer les molécules A, qui, réciproquement, pourront réémettre, en se désactivant, sous forme de lumière le quantum ainsi absorbé. Au delà d'une certaine raréfaction, cette cause d'activation subsiste pratiquement seule (et toute désactivation sera lumineuse). Il semble raisonnable d'admettre que l'équilibre isotherme entre lumière et matière se réalise et se maintient statistiquement, par absorption et émission grâce au jeu incessant de ces activations et de ces désactivations. On est ainsi conduit à retrouver, en l'appliquant aux molécules stables et activées, le beau raisonnement imaginé par Einstein ⁽¹⁾ pour analyser l'équilibre entre de la radiation isotherme et des résonateurs quantifiés de Planck. Il suffit, en effet, d'admettre que la *natalité* en molécules activées est proportionnelle à l'intensité de la lumière active pour trouver (tenant compte de l'expression imposée au rapport des concentrations) que cette intensité doit vérifier la *loi de Planck* (qui se présente ainsi comme conséquence de la double discontinuité, en masse et en énergie, de la Matière) et pour trouver que l'énergie d'activation est égale au produit de la fréquence active par la constante H de Planck.

Ces succès disposent à admettre que la lumière est une cause d'activation, mais ne prouvent pas qu'elle intervienne appréciablement dans nos réactions ordinaires où les chocs pourraient rester de beaucoup l'agent prédominant.

3. On paraît avoir conservé cette façon de voir, sans pourtant apporter en sa faveur d'arguments décisifs. Car il faut se garder de croire (comme on a fait) qu'on calcule une fréquence active en divisant par H la constante expérimentale U de l'équation d'Arrhénius. Ce que donne, en effet, ce quotient est la somme des fréquences relatives aux diverses molécules activées. Par exemple, pour l'interversion du sucre, ce quotient (environ 10^{14}) ne correspond pas à une lumière active (qui alors eût été un infrarouge pratiquement absent à la température des interversions observées), mais désigne la somme d'au moins trois fréquences, ce qui rejette loin dans l'infrarouge

(1) Qui ne paraît pas avoir pris en considération l'aspect chimique du problème.

la zone possible des lumières activantes. On paraît d'ailleurs avoir aussi oublié que *lorsqu'une couleur est pratiquement inexistante dans la radiation isotherme, les choes moléculaires capables de fournir le même quantum sont eux aussi pratiquement inexistants.*

Ainsi, les rôles respectifs, dans la Chimie des réactions thermiques de l'agitation moléculaire et de la Lumière, restent à déterminer.

Je vais montrer qu'on peut résoudre ce problème si l'on connaît (dans le visible ou l'invisible) le pouvoir fluorescent de chacun des corps qui prennent part à la réaction.

4. Avant cela, je dois rappeler quelle est l'origine probable de toute fluorescence. Considérons une enceinte isotherme assez froide pour que la lumière, disons jaune, qui peut activer une certaine substance, n'existe pratiquement pas dans la radiation interne de l'enceinte. Mais nous pouvons «éclairer», de l'extérieur, notre substance dans l'enceinte, par un faisceau de lumière jaune intense; et aussi bien nous pouvons la bombarder, par un flux de corpuscules d'énergie supérieure au quantum exigé (nous veillerons à ce que la température reste pratiquement définissable, et ne s'élève pas de façon importante). Grâce à cet afflux, de très nombreuses activations vont se produire, bientôt suivies par un nombre égal de désactivations. Et si pour une proportion notable ces désactivations se font avec émission de lumière, nous devons observer, et probablement dans toute direction, une émission de lumière jaune.

C'est exactement le caractère de la fluorescence jaune qu'émet la vapeur de sodium assez froide pour ne pas luire spontanément, dès qu'on l'éclaire par de la lumière (ou par des rayons cathodiques) qu'elle absorbe. C'est encore, dans son essentiel, le caractère de la fluorescence verte qu'émet, en solution, de la fluorescéine éclairée par de la lumière bleue (l'écart de fréquence s'explique en tenant compte de ce que le quantum absorbé peut faire tourner ou vibrer une molécule complexe en même temps qu'il l'active). Plus généralement, sous l'aspect continu qu'elle présente à notre échelle, toute fluorescence est réellement une somme discontinue d'éclairs élémentaires qui accompagnent des désactivations. *Le rendement de la fluorescence* se définira comme égal au quotient du nombre des désactivations lumineuses par le nombre des quanta absorbés.

La théorie que j'ai ainsi donnée pour la fluorescence ⁽¹⁾ a prouvé sa

(¹) *Deuxième Conseil Solvay de Chimie*, 1924. p. 366 (Gauthier-Villars).

fécondité⁽¹⁾, notamment en permettant d'expliquer (par une *Induction moléculaire* électromagnétique) l'influence de la concentration sur le rendement de fluorescence, et en faisant prévoir quels corps abaisseront par leur présence la fluorescence d'un corps donné.

5. Portons maintenant notre attention sur l'un des réactifs qui prennent part à une certaine réaction, réactif présent avec une concentration et à une température données dans un milieu défini. Nous pouvons mesurer le rendement de fluorescence pour ce réactif, dans ces conditions, en l'éclairant par un flux de la lumière qu'il absorbe et qui active donc ses molécules, flux dont l'intensité devra être beaucoup plus grande que celle présente dans la radiation isotherme. Mettons que le rendement soit un tiers. Cela veut dire que sur trois molécules activées par le faisceau lumineux, une seulement se désactive avec émission de lumière. Mais une fois activée une molécule a oublié l'origine, la cause de son activation. Donc si nous cessons d'éclairer nous restons assurés que sur trois molécules activées (cette fois sans intervention d'un agent extérieur) il y en a toujours en moyenne une qui se désactive avec émission de lumière. Réciproquement, et selon l'analyse *fine* (Klein et Rossland) de l'équilibre statistique thermique, il faut que le mécanisme inverse joue avec la même probabilité, c'est-à-dire il faut que sur trois molécules activées, une en moyenne le soit par absorption de lumière (nécessairement empruntée à la radiation isotherme). Sans quoi, dans l'ensemble, le réactif restituerait à la radiation isotherme plus qu'il ne lui emprunte, en opposition avec le principe de Carnot.

Nous atteignons ainsi l'énoncé suivant :

La part que prend la lumière dans une réaction purement thermique est, pour chaque réactif, égale au rendement de fluorescence de ce réactif dans les conditions où il se trouve.

Ce rendement peut être mesuré sans changer ni la température ni le milieu, en éclairant avec une intensité suffisante par la lumière activante qu'absorbe le corps considéré.

(¹) J. PERRIN, *Comptes rendus*, 177, 1923, p. 469 et 665; 184, 1927, p. 1097. — J. PERRIN et M^{lle} CHOUCROUN, *Ibid.*, 184, 1927, p. 985. — M^{lle} CHOUCROUN, *Ibid.*, 183, 1926, p. 357. — FRANCIS PERRIN, *Ibid.*, 178, 1924, p. 1978; *Journ. de Phys.*, 7, 1926, p. 392.

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Autoxydation et action antioxygène. Propriétés catalytiques de l'arsenic et de ses composés.* Note ⁽¹⁾ de MM. **CHARLES MOUREU**, **CHARLES DUFRAISSE** et **MARIUS BADOCHÉ**.

Nous avons étudié, suivant notre technique habituelle, les propriétés catalytiques d'autoxydation de vingt-deux substances, employées à des doses voisines de 1 pour 100.

Arsenic et ses dérivés oxygénés. — L'activité s'est souvent montrée nulle ou tout au moins peu marquée ⁽²⁾, et le fait est sans doute, le cas échéant, en rapport avec leur faible solubilité dans les matières autoxydables auxquelles on les opposait.

L'*arsenic* (purifié par sublimation dans un courant d'hydrogène) a empêché totalement l'oxydation de l'acroléine pendant quelques heures, et l'oxydation a ensuite pris une allure accélérée. On a observé, vis-à-vis de l'aldéhyde benzoïque, une action antioxygène très énergique (le ralentissement a même été trouvé notable déjà à la dose de 1 pour 1000). L'arsenic ralentit également l'oxydation du styrène. Dans le cas de l'essence de térébenthine, il accélère d'abord et ralentit ensuite considérablement l'oxydation.

L'*anhydride arsénieux* ralentit l'oxydation du sulfite disodique en solution alcaline. L'*arsénite de sodium* est bon antioxygène vis-à-vis du sulfite disodique en solution alcaline ou acide ; dans le cas de la solution alcaline, l'oxydation, très faible pendant deux semaines, a eu lieu ensuite comme en l'absence de catalyseur ⁽³⁾.

L'*anhydride arsénique* est bon antioxygène vis-à-vis du furfural ; l'action est moins énergique dans le cas de l'aldéhyde benzoïque. L'action antioxygène de l'*arséniate disodique* vis-à-vis du sulfite de sodium est très faible ⁽⁴⁾.

En général, les composés oxygénés organiques de l'arsenic sont beaucoup plus actifs que les composés oxygénés purement minéraux.

⁽¹⁾ Séance du 29 octobre 1928.

⁽²⁾ Nous rappelons que dans nos expériences sur la catalyse d'autoxydation nous ne faisons état que des actions (antioxygènes ou prooxygènes) dépassant largement les erreurs d'expériences.

⁽³⁾ L'oxydation du sulfite disodique, en présence d'arsénite, a déjà fait l'objet d'études intéressantes, en particulier : W.-P. JORISSEN, *Zeits. phys. Chem.*, 23, 1897, p. 667 ; N.-N. MITTRA et N.-R. DHAR, *J. am. Chem. Soc.*, 122, 1922, p. 146.

⁽⁴⁾ La propriété catalytique de l'acide arsénique, parallèle à celle de l'acide phosphorique, comporte les mêmes remarques (voir *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 157).

L'*acide cacodylique*, l'*acide diphénylarsinique* et l'*arrhénal* sont de très bons antioxygènes du furfurol. L'*acide cacodylique* est prooxygène vis-à-vis de l'*acroléine*, de l'*aldéhyde benzoïque* et du *styrolène*. L'*arrhénal* ralentit l'oxydation de la solution acide de sulfite disodique. Les acides *phénylarsinique* et *diphénylarsinique* sont prooxygènes vis-à-vis du *styrolène* et de la solution alcaline ou acide de sulfite disodique.

Opposé à l'*acroléine*, l'*acide p-éthoxyphénylarsinique* en a totalement empêché l'oxydation pendant quelques jours, et ensuite le corps s'est oxydé à la même allure que le témoin (sans catalyseur).

La *diphénylméthoxyarsine* $(C^6H^5)^2AsOCH^3$ et la *phényldiméthoxyarsine* $C^6H^5As(OCH^3)^2$ sont antioxygènes vis-à-vis du furfurol et de l'*aldéhyde benzoïque*. Le premier de ces catalyseurs a empêché toute oxydation de l'*acroléine* pendant quelques jours, après quoi une oxydation rapide a été observée, et il a, après une période inactive, accéléré l'oxydation du *styrolène*; le second est prooxygène vis-à-vis de l'*acroléine* et vis-à-vis du *styrolène* (coefficient $>.10$) et antioxygène vis-à-vis du sulfite disodique en solution alcaline.

Dérivés halogénés. — En général, l'activité des halogénures d'arsenic est beaucoup plus grande que celle des corps précédents.

Les *chlorure*, *bromure* et *iodure d'arsenic* sont de bons antioxygènes de l'*acroléine*, de l'*aldéhyde benzoïque*, du furfurol. L'*iodure* est un bon antioxygène de l'*œnanthol*, de l'*aldéhyde benzoïque* (à la dose de 1 pour 1000), mais il accélère considérablement l'oxydation de l'essence de térébenthine et du *styrolène*. Une action prooxygène particulièrement énergique a été constatée pour le trichlorure vis-à-vis du *styrolène*.

La *phényldichlorarsine* $C^6H^5AsCl^2$ et la *diphénylchlorarsine* $(C^6H^5)^2AsCl$ sont d'assez bons antioxygènes de l'*aldéhyde propylique* et de l'*œnanthol* et d'excellents antioxygènes du furfurol. La *p-tolyldichlorarsine* $CH^3(4)C^6H^4(1)AsCl^2$ est un excellent antioxygène du furfurol. La *phényldichlorarsine* et la *p-tolyldichlorarsine* sont de bons antioxygènes de l'*aldéhyde benzoïque*. La *diphénylchlorarsine* est un très bon antioxygène de l'*acroléine*, la *phényldichlorarsine* et la *p-tolyldichlorarsine* le sont pendant quelque temps, après quoi l'*acroléine* s'oxyde à une allure accélérée. La *phényldichlorarsine* accélère beaucoup (plus de 10 fois) l'oxydation du *styrolène*; la *diphénylchlorarsine* la ralentit d'abord faiblement et l'accélère ensuite. La *diphénylchlorarsine* est un bon antioxygène de l'essence de térébenthine, tandis que, au contraire, la *phényldichlorarsine* en est un bon prooxygène.

La *diphénylcyanarsine* $(C^6H^5)^2AsCN$ (que nous plaçons ici avec les

corps halogénés analogues) est un bon antioxygène de l'aldéhyde propylique, du furfurool, du sulfite disodique en solution alcaline, et surtout du

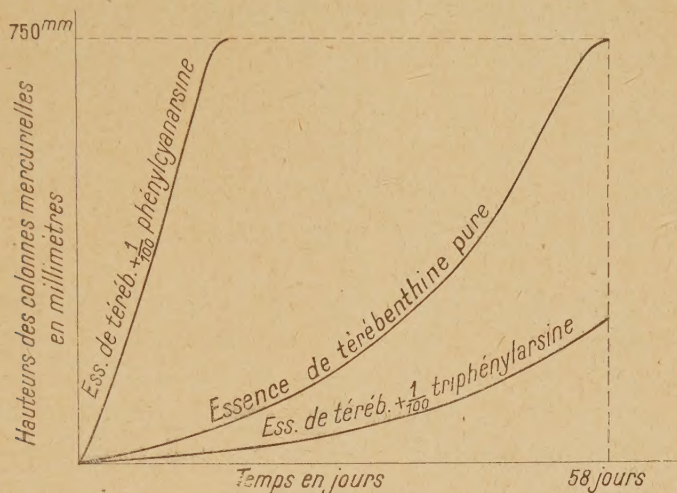


Fig. 1.

styrolène (durée de l'observation, 300 jours). Elle est, au contraire, pro-oxygène énergique vis-à-vis de l'essence de térébenthine (coefficient d'accé-

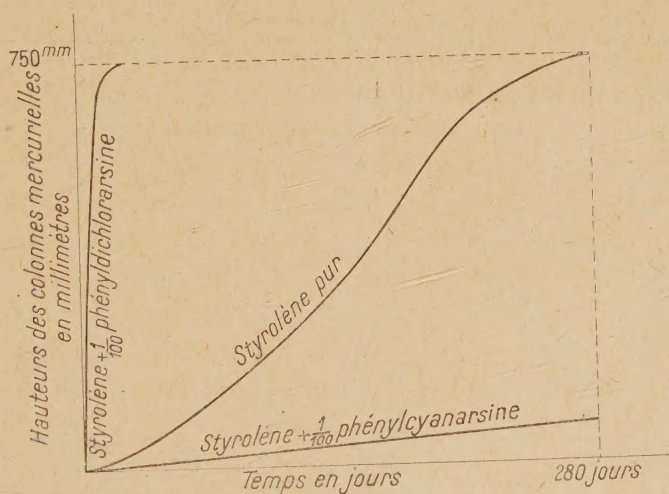


Fig. 2.

lération > 10). Son action a été trouvée nulle, chose curieuse, sur l'autoxydation de l'acroléine.

La triphénylarsine (C^6H^5) $_3$ As est un bon antioxygène de l'acroléine, de l'aldéhyde propylique, de l'œnanthol, de l'aldéhyde benzoïque, du furfu-

rol. Opposée au styrolène, elle en a pendant plus de deux mois ralenti notablement l'oxydation, laquelle a été ensuite accélérée. Vis-à-vis de l'essence de térébenthine, action antioxygène importante.

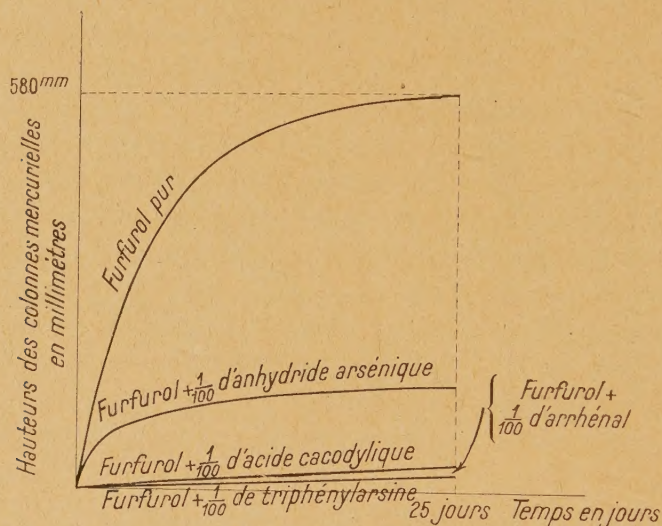


Fig. 3.

La phénylarsénimine $C^6H^5As=NH$ ralentit l'oxydation de l'aldéhyde benzoïque, de l'acroléine, de l'aldéhyde propylique, du sulfite disodique (en

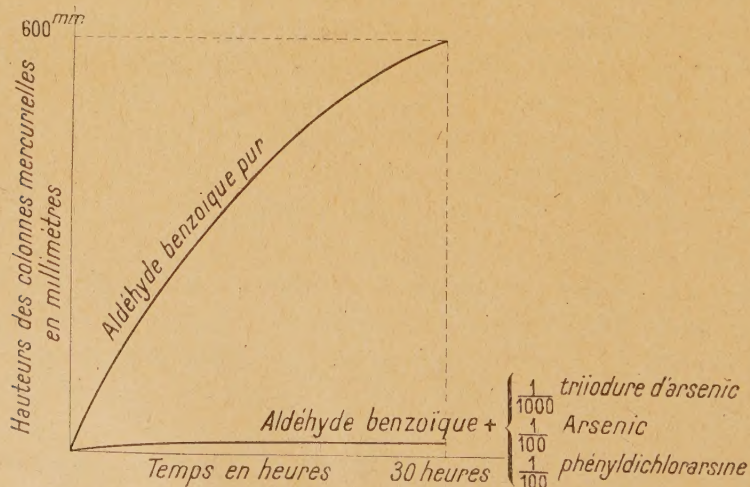


Fig. 4.

solution alcaline ou acide). Elle est un excellent antioxygène du furfural et du styrolène (300 jours d'observation), tandis qu'elle est, au contraire, un prooxygène énergique (coefficient > 10) de l'essence de térébenthine.

On voit, *en résumé*, que, tout comme les métalloïdes et leurs dérivés étudiés jusqu'ici, l'arsenic et ses composés jouissent de propriétés catalytiques, positives ou négatives, importantes, vis-à-vis du phénomène de l'autoxydation : les figures 1, 2, 3 et 4 donnent une idée de quelques-unes de nos observations, choisies parmi les plus saillantes.

MÉCANIQUE. — *A propos de la théorie des oscillographes et appareils indicateurs.* Note de M. A. BLONDEL.

L'intéressante Communication présentée sur ce sujet (p. 938) par MM. Bogoliouboff et Kryloff, et dans laquelle ils se réfèrent à la théorie que j'ai donnée autrefois ⁽¹⁾ sur les appareils indicateurs et les conditions qu'ils doivent remplir pour la projection ou l'inscription correcte des phénomènes variables de toute espèce, me suggère les remarques complémentaires suivantes :

Les auteurs arrivent à des conceptions nouvelles au point de vue de la valeur à donner à l'amortissement, mais il ne semble pas qu'en pareille matière on puisse donner des chiffres absolus, tout dépend en effet du critérium que l'on adopte comme point de départ pour la mesure de la précision.

MM. Bogoliouboff et Kryloff ont adopté un point de départ nouveau, en considérant l'erreur moyenne définie par le carré moyen des erreurs et ils ont cherché une limite supérieure au-dessous de laquelle cette erreur est comprise, mais leur analyse admet quelques données arbitraires notamment leur équation de condition 4. Il n'est pas certain que ce critérium, non plus que la façon de calculer une limite supérieure de l'erreur ponctuelle, corresponde à tous les cas, puisque ce calcul ne se fait que pour une certaine valeur de l'amortissement.

Dans la théorie telle que je l'ai présentée, les critères choisis sont notablement différents :

1° On cherche la condition à remplir pour la fréquence et pour l'amortissement pour réduire l'erreur sur les harmoniques supérieurs, et l'on trouve que la fréquence propre doit être plus élevée que celle de l'harmonique supérieur non négligeable ; puis en ce qui concerne l'amortissement :

(1) *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 748, et *L'Éclairage électrique*, 33, 1902, p. 115. Depuis cette époque, cette théorie a été bien connue à l'étranger, et elle a donné lieu à des imitations nombreuses, par exemple la théorie des sismographes donnée par Galitzine et d'autres (Cf. H. BOUASSE, *Séismes et Sismographes*, p. 118-130, etc.).

a. Si l'on considère l'erreur de phase, l'amortissement doit être aussi faible que possible, donc $\frac{\chi^2}{m\rho}$ aussi petit que possible, et non pas égal à 3 comme l'ont proposé d'autres auteurs.

b. Si l'on considère l'erreur d'amplitude, le degré d'amortissement $a = \frac{\chi}{2\sqrt{m\rho}}$ doit être supérieur à $\frac{1}{\sqrt{2}}$; donc $\frac{\chi^2}{m\rho} > 2$ si la fonction qui correspond à la courbe ne présente pas de discontinuités.

2° On remarque, d'autre part, que, dans tous les cas où la courbe présente des discontinuités ou des semi-discontinuités, l'amortissement doit être l'amortissement critique : $a = 1$, donc

$$\frac{\chi^2}{m\rho} = 4.$$

Il en résulte un critérium pour la vérification du fonctionnement de l'enregistreur : il doit reproduire le plus fidèlement possible une courbe formée de rectangles successifs, c'est-à-dire des traits verticaux alternant avec des traits horizontaux. Quand la fréquence propre de l'oscillographe est égale à 100 fois celle de la courbe en rectangles, l'erreur de l'inscription est de $\frac{1}{100}$ environ en amplitude et en phase.

Quand la fonction est continue, on peut avoir un amortissement moindre, mais lorsqu'un appareil enregistreur doit être construit une fois pour toutes, et qu'on ne sait pas à l'avance si les phénomènes observés présenteront ou non des discontinuités, on est forcé de régler l'amortissement au voisinage de l'amortissement critique (plutôt un peu au-dessous); car sans cette précaution on risque d'avoir des franges surajoutées à la courbe vraie et qui rendent difficile de la relever exactement. N'était cette question de franges, on pourrait conserver la condition $\frac{m^2}{\chi^2} = 2$, qui correspond à un décrement logarithmique π et à une elongation résiduelle égale à $\frac{1}{23} = 0,043$ du côté du rectangle; ou mieux choisir l'amortissement qui correspond à une elongation résiduelle de $\frac{1}{100}$ (').

(¹) Si l'on appelle δ le décrement logarithmique, k le décrement, a le degré d'amortissement défini plus haut (d'après Curie), on a

$$k = e^\delta, \quad a = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{\delta}\right)^2}} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{\log \text{nép } k}\right)^2}}.$$

$$\text{Pour } k = 100, \quad a = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\pi}{4.60}\right)^2}}.$$

3° J'ai d'ailleurs indiqué en 1894 dans la *Lumière électrique* (Remarques sur la méthode oscillographique) que le meilleur moyen de connaître l'erreur commise dans l'inscription d'une courbe donnée, c'est de tracer d'après la courbe relevée ($y = Acq$) la courbe vraie, en retranchant, en chaque point, de son ordonnée les termes correctifs (¹)

$$- \Lambda \gamma \frac{dq}{dt} - \Lambda m \frac{d^2 q}{dt^2}.$$

On en déduit, comme je l'ai montré par la suite dans un brevet, un procédé de correction automatique des oscillographes, consistant à produire toutes les fois qu'il est possible, dans la fonction qui agit sur l'enregistreur, des termes supplémentaires précisément proportionnels aux termes correctifs du second membre. Cela est possible, par exemple pour les oscillographes électriques, en produisant des courants induits proportionnels aux dérivées première et seconde à l'aide de un ou plusieurs transformateurs ou de condensateurs (²).

4° On peut généraliser les conditions rappelées plus haut en les appliquant à des enregistreurs formés de plusieurs parties, tels que les manographes, à membrane, conduite et manomètre (3 parties distinctes). Il faut que chacune des parties séparément ait une période propre très courte par rapport à la périodicité du phénomène enregistré (³) et présente un amortissement suffisant. Le mieux est que chaque partie donne une bonne approximation pour les ondes rectangulaires et présente un amortissement voisin de l'amortissement critique; et l'ensemble doit être vérifié par l'inscription de telles ondes, ou simplement par l'application brusque de la pression ou d'un effet constant analogue.

(¹) H. Busch (*Phys. Zeit.*, 13, 1912, p. 615) a donné une expression générale très simple de ce résidu dans le cas où les décalages de phase restent faibles. Si l'on appelle τ cette phase, qui est la même pour les différents harmoniques en nombre assez peu élevé, l'erreur résiduelle en amplitude est $\frac{\tau^3}{1.2.3} q''' + \frac{\tau^4}{1.2.3.4} q^{IV} + \dots$

(²) Cette solution présente des analogies et des différences avec celle employée par M. H. Abraham dans son rhéographe, dans lequel l'élongation est proportionnelle à la dérivée seconde du courant ou de la tension enregistrée, tandis qu'une correction est faite proportionnellement à la dérivée première et que le couple est rendu négligeable.

Au contraire, dans l'oscillographe compensé, le terme principal du premier membre reste le terme de torsion, qu'on peut appeler le terme statique, et les termes proportionnels aux dérivées ne jouent que le rôle de corrections.

(³) Ou par rapport à la vitesse de déroulement de la bande d'enregistrement, si le phénomène n'est pas périodique. Les limites des erreurs sont d'ailleurs à fixer d'après les échelles de la courbe enregistrée.

En présentant une brochure personnelle intitulée : *Nouveau comparateur approprié à la mesure des spectrogrammes destinés à la détermination des vitesses radiales*, M. HAMY rappelle qu'il a déjà parlé du sujet qui y est traité dans deux Notes à l'Académie. Il ajoute que l'appareil en question a été conçu dans le but de permettre la mesure des spectres stellaires les plus étroits, avec la même précision que les spectres larges.

M. R. BOURGEOIS dépose sur le bureau de l'Académie l'*Atlas d'Égypte* ⁽¹⁾ qui a été dressé grâce aux encouragements éclairés du roi Fouad, par le Directeur général de l'Administration de l'Arpentage d'Égypte, HUSSEIN BEY SIRRY. Cet Atlas est accompagné de la Communication faite par le Directeur général de l'Arpentage au Congrès de Géographie de Cambridge qui s'est tenu en juillet dernier.

L'Atlas renferme une série de cartes à l'échelle du $\frac{1}{1000000}$, ce qui en permet la comparaison avec celles des autres pays qui sont publiées à la même échelle pour la Carte internationale du monde.

L'Atlas est divisé en plusieurs parties relatives à l'orographie, à la géologie, à la cartographie, à la météorologie et aux conditions économiques.

Dans la partie orographique, il y a lieu de signaler deux points importants : l'étude du niveau statique de l'eau dans le désert libyque, excessivement importante pour le creusement de nouveaux puits et la découverte d'une dépression de 18000^{km²} à 200000^{km²} environ à l'ouest du Caire.

Il y a lieu de signaler également l'extension qu'ont prises, dans ces dernières années, les données géographiques exactes dans le désert libyque.

En résumé, cet Atlas met en relief tout d'abord l'importance des travaux géographiques exécutés par la Direction générale des Arpentages d'Égypte et également le grand intérêt que le roi d'Égypte prend à la géographie.

M. A. MESNAGER s'exprime en ces termes :

J'ai l'honneur d'offrir à l'Académie un exemplaire du *Cours de Résistance des Matériaux* que j'ai professé pendant la dernière année scolaire au

(1) EGYPTIAN GOVERNMENT, *Atlas of Egypt, A Series of Maps and Diagrams with descriptive Text illustrating the Orography, Geology, Meteorology and Economic Conditions.*

Conservatoire national des Arts et Métiers. Je me suis efforcé, tout en travaillant en vue des applications, d'en bannir tout *empirisme* et crois y avoir réussi. En partant de la loi de Hooke et de l'Élasticité, aidé par les indications précises que donne la double réfraction accidentelle sur les efforts intérieurs, on arrive facilement par des moyens élémentaires à la loi linéaire, aux lois de la répartition des efforts intérieurs à partir d'un point sollicité, à l'explication de ruptures à priori surprenantes. J'y ai donné les formules complètes des poutres rectangulaires chargées d'un poids en leur milieu, les méthodes de Beggs et les résultats des théories de Timochenko sur le flambement des plaques et des arcs, résultats malheureusement trop ignorés des techniciens.

M. L. JOUBIN présente à l'Académie un volume dont il est l'auteur, intitulé *Éléments de Biologie marine*, où il précise les conditions variées d'existence des animaux et des plantes dans la mer.

M. LÉON GUILLET fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage qu'il vient de publier sous le titre *L'évolution de la Métallurgie*.

CORRESPONDANCE.

M. ALEXANDRE DAUVILLIER adresse un Rapport sur l'emploi qu'il a fait des arrérages de la *Fondation Clément Félix* qui lui ont été attribués en 1927.

M. le SECRÉTAIRE PERPÉTUEL signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° OFFICE CENTRAL DE FAUNISTIQUE. *Faune de France*. 19. *Hyménoptères vésipiformes*. II. (*Eumenidae*, *Vespidae*, *Masaridae*, *Bethylidae*, *Dryinidae*, *Embolidemae*); par L. BERLAND. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

2° SOCIÉTÉ DE BIOGÉOGRAPHIE. *Contribution à l'étude du peuplement des hautes montagnes*. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

3° *L'Effraye commune en Vendée*, par G. GUÉRIN. (Présenté par M. E.-L. Bouvier.)

4° CHARLES ROSZAK. *L'offrande à Mercure. Remarques sur les affaires*. (Présenté par M. L. Guillet.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Primitive de seconde espèce*. Note
de M. ANDRÉ ROUSSEL, présentée par M. Goursat.

La notion de dérivée s'introduit, comme on sait, en analyse, quand on cherche à substituer à la loi inconnue liant les valeurs d'une fonction à ses valeurs voisines une loi approchée plus simple, en commettant une erreur assez petite. En utilisant une représentation graphique, on peut dire que la courbe représentative autour de chacun de ses points M doit différer peu d'une autre courbe Γ passant par M , variable avec ce point. Prenons d'abord l'équation de Γ sous la forme

$$y = \alpha \varphi(x) + \beta.$$

Nous sommes ainsi conduit à chercher les fonctions $F(x)$ dont l'accroissement soit proportionnel à celui de φ , en tolérant une certaine erreur β . Nous dirons que F est une *primitive de seconde espèce* de f par rapport à φ , si β est infiniment petite par rapport au *module de continuité* $\omega(\delta)$ de $\varphi(x)$. On aura donc

$$(1) \quad F(x+h) - F(x) = f(x)[\varphi(x+h) - \varphi(x)] + \varepsilon \omega(|h|),$$

ε tendant vers zéro avec h . Ainsi, pour ne citer qu'un des cas les plus remarquables, si φ appartient à la classe très étendue des fonctions satisfaisant aux conditions (où A et B sont deux constantes)

$$(2) \quad A \delta^\alpha < \omega(\delta) < B \delta^\alpha \quad (0 < \alpha < 1)$$

à toute fonction continue donnée $f(x)$ on peut faire correspondre une infinité de fonctions $F(x)$ dont chacune est primitive de seconde espèce de f par rapport à φ . Nous supposons les fonctions définies dans l'intervalle $(1, 2)$ et $\varphi \neq 0$, ce qui ne nuit pas à la généralité. Étant donné $g(x)$ continue, on peut former une fonction $u(x)$ dérivable telle que $g[u(x)\varphi(x)]$ diffère arbitrairement peu de $g(x)$: il suffit de prendre pour $u(x)$ une fonction représentée graphiquement par une ligne polygonale convenable inscrite dans la courbe : $y = x : \varphi(x)$. Il découle de là la possibilité de mettre $f(x)$ sous la forme

$$f(x) = \sum_{n=1}^{+\infty} f_n[u_n(x)\varphi(x)],$$

le terme général de la série précédente restant en module inférieur à celui

$$F(x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{F_n(u_n \varphi)}{u_n} \quad \left(F_n(t) = \int_0^t f_n(t) dt \right)$$
$$(3) \quad F(x+h) - F(x) = \varphi[x+h, f(x)] - \varphi[x, f(x)] + \varepsilon \omega(|h|),$$
$$\Phi(x) = F(x) - \varphi[x, f(x)],$$

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une propriété générale des fonctions analytiques.* Note de M. J. PRIWALOFF, présentée par M. Émile Borel.

$$(d) \quad \begin{cases} f'(z_1) = f''(z_1) = \dots = f^{(\alpha_1 - 1)}(z_1) = 0, \\ f'(z_2) = f''(z_2) = \dots = f^{(\alpha_2 - 1)}(z_2) = 0, \\ \vdots \\ f'(z_s) = f''(z_s) = \dots = f^{(\alpha_s - 1)}(z_s) = 0, \end{cases}$$

où z_1, z_2, \dots, z_s sont des points fixes à l'intérieur de D , $v = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_s$ ($v \geq 1$) un nombre positif donné.

$$(b) \quad |f^{(m)}(z_{s+1})| \geq 1,$$

z_{s+1} est un point fixe, m nombre entier donné, $m \geq 0$ (z_{s+1} peut se confondre avec un des points z_1, z_2, \dots, z_s).

Désignons par $d(r)$ une fonction de r quelconque, croissante de 0 à ∞ , quand r varie de 0 à ∞ , et par r_f une borne supérieure pour toutes r positives, pour lesquelles l'équation $w = f(z)$, quelle que soit w , $r < |w| \leq r + d(r)$, ait au moins v racines dans D .

THEOREME 1. — *Il existe un nombre positif c_d tel que $r_f > c_d$ pour chaque fonction de notre famille.*

Ce théorème se démontre facilement par la méthode des familles quasi normales.

Démonstration. — Supposons que le théorème n'est pas vrai, alors il existe une fonction $f_\varepsilon(z)$ pour laquelle $r_f \leq \varepsilon$ (ε est un nombre positif arbitrairement petit).

En posant $\varepsilon = \frac{1}{n}$ ($n = 1, 2, \dots$), nous aurons une suite des fonctions $f_n(z)$ telles qu'il existe deux nombres A_n et B_n pour lesquels des équations

$$f_n(z) = A_n, \quad f_n(z) = B_n$$

aient au plus $v - 1$ racines dans le domaine D ,

$$\lim_{n \rightarrow \infty} A_n = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} B_n = 0, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_n}{B_n} = 0.$$

En désignant par $\varphi_n(z) = \frac{f_n(z)}{B_n}$, nous aurons une suite des fonctions $\varphi_n(z)$ holomorphes dans D , telles que des équations

$$\varphi_n(z) = 1, \quad \varphi_n(z) = \frac{A_n}{B_n} \left(\lim_{n \rightarrow \infty} \frac{A_n}{B_n} = 0 \right)$$

ont au plus $v - 1$ racines dans D . Or, dans ce cas, la suite $\varphi_n(z)$ est quasi normale dans D et son ordre ne surpasse pas $v - 1$. De plus, cette suite est normale dans D , d'après la condition (a).

Par conséquent, il existe une suite $\varphi_{n'}(z)$ qui converge uniformément à l'intérieur du domaine D vers une fonction $\varphi(z)$, holomorphe dans D . Il en résulte que la suite $f_{n'}(z) = B_{n'} \varphi_{n'}(z)$ converge uniformément vers zéro à l'intérieur de D , ce qui est impossible d'après (b).

II. Supposons que notre famille vérifie la condition complémentaire (c).

Condition (c). — L'équation $f(z) = 0$ a au plus p racines dans D (p est un nombre donné, $p \geq v$).

Soit r_f une borne supérieure pour toutes r positives pour lesquelles l'équation $w = f(z)$, quel que soit w , $0 \leq |w| \leq r$, ait au moins v racines dans D .

Alors on peut démontrer, par la méthode déjà indiquée, le théorème.

THÉORÈME 2. — *Il existe un nombre positif c' tel que $r_f > c'$ pour chaque fonction de notre famille.*

Nous avons démontré les théorèmes 1 et 2 pour les fonctions holomorphes; mais ils seront vrais aussi pour les fonctions méromorphes dans D .

Ces théorèmes ont des applications nombreuses.

ASTRONOMIE. — *Sur la détermination de l'apex au moyen des étoiles du type G.* Note ⁽¹⁾ de M. **JOSEF MIKULÁŠ MOHR**, présentée par M. Henri Deslandres.

Une des conséquences de l'étude de la distribution des vitesses absolues des étoiles est la détermination de l'apex et de la vitesse du Soleil.

Les équations qui résolvent le problème sont :

$$\begin{aligned} \xi &= V_0 \cos \alpha \cos \delta - \frac{k}{\pi} (\mu_\alpha \sin \alpha \cos \delta + \mu_\delta \cos \alpha \sin \delta), & \bar{\xi} &= -V \cos A \cos D, \\ \eta &= V_0 \sin \alpha \cos \delta + \frac{k}{\pi} (\mu_\alpha \cos \alpha \cos \delta - \mu_\delta \sin \alpha \sin \delta), & \bar{\eta} &= -V \sin A \cos D, \\ \zeta &= V_0 \sin \delta + \frac{k}{\pi} \mu_\delta \cos \delta, & \bar{\zeta} &= -V \sin D, \end{aligned}$$

où ξ, η, ζ sont les composantes de vitesses dans le système des coordonnées équatoriales; $\bar{\xi}, \bar{\eta}, \bar{\zeta}$ les moyennes arithmétiques des composantes; A, D les coordonnées de l'apex dans le même système, et V la vitesse du Soleil.

Dans la présente Note j'ai utilisé 519 étoiles du type $G_0 - G_9$, le type spectral choisi étant celui du Mount Wilson et de Victoria. Il est à remarquer que le type de Harvard étant différent des précédents, un petit nombre d'étoiles comprises dans mes calculs est du type K_0 de Harvard. Mais il est clair que les types déterminés au Mount Wilson et à Victoria sont beaucoup plus précis. Vitesses radiales et parallaxes ont été également

(1) Séance du 10 septembre 1928.

empruntées aux catalogues des mêmes observatoires. Les mouvements propres sont tirés des catalogues de Boss et de Cincinnati. Avec ces données j'ai calculé les ξ , η , ζ pour chaque étoile et de là la vitesse absolue v .

En groupant les étoiles d'après leurs vitesses absolues, nous avons pour les positions de l'apex les résultats suivants :

Groupe de vitesse.	Étoiles géantes.				Étoiles naines.				Ensemble d'étoiles.			
	<i>n.</i>	<i>A.</i>	<i>D.</i>	<i>V.</i>	<i>n.</i>	<i>A.</i>	<i>D.</i>	<i>V.</i>	<i>n.</i>	<i>A.</i>	<i>D.</i>	<i>V.</i>
km km				km				km				km
0- 10...	30	271,3	+31,2	19,3	0	-	-	-	30	271,3	+31,2	19,3
10- 20...	97	266,1	+25,2	15,5	18	272,6	+24,9	23,4	115	267,5	+25,1	16,8
20- 30...	89	261,5	+24,0	12,6	16	275,3	+27,9	20,9	105	264,6	+25,0	13,8
30- 40...	54	248,6	+7,0	11,4	25	270,0	+29,0	24,6	79	258,5	+17,8	14,8
40- 50...	36	276,9	+58,7	16,4	17	246,1	+59,4	31,1	53	255,0	+65,0	20,0
50- 60...	13	294,6	+28,3	27,8	25	274,0	+28,8	37,7	38	279,6	+29,1	34,0
60- 70...	11	306,1	+32,6	42,3	13	276,3	+17,1	46,9	24	288,3	+23,1	42,8
70- 80...	10	279,8	+12,9	55,3	10	281,6	+31,2	39,8	20	280,5	+20,5	47,0
80- 90...	2	270,1	+13,0	84,3	11	273,6	+36,8	52,8	13	272,6	+30,4	51,5
90-100...	4	279,5	+31,2	87,4	6	289,1	+31,9	93,0	10	285,4	+31,7	90,5
100-150...	11	273,2	+30,4	96,8	15	281,9	+19,4	100,2	26	278,5	+24,0	98,1
>150...	3	290,6	+41,3	123,2	3	350,8	+69,1	158,7	6	314,9	+59,6	133,1
0- 50...	306	263,2	+28,5	13,6	76	267,5	+36,6	23,8	382	264,4	+30,8	15,6
0-100...	346	270,8	+27,5	17,1	141	274,3	+31,7	34,2	487	272,3	+29,4	22,0
Sans limite.	360	272,0	+28,6	20,4	159	278,0	+32,0	41,3	519	274,8	+30,3	26,7

J'ai examiné les deux courbes obtenues en portant en abscisses les vitesses et en ordonnées, dans la première, les *D* et dans la seconde, les *A*. Ces courbes n'ont pas pu être insérées dans la Note.

En ce qui concerne les *D*, il existe pour les étoiles géantes comme pour les naines un minimum entre 30-40^{km} de vitesse absolue, un maximum bien prononcé entre 40-50 et enfin un autre minimum entre 70-80^{km}. De même nous constatons dans la courbe des *A* un minimum entre 30-40 pour les géantes, entre 40-50 pour les naines; pour les deux types, un maximum entre 60-70, ainsi qu'un faible minimum entre 80-90^{km}.

Il est intéressant de noter qu'en partant des résultats de Kaburaki ⁽¹⁾ pour les étoiles du type K on obtiendrait des constatations semblables pour la courbe des *A* et pour la courbe des *D* relative aux naines.

⁽¹⁾ MASAKI KABURAKI, *On the distribution of the Velocities of Stars of the spectral type K* (Journal of the Fac. of science, Tokyo, 1, 1926, Part 7, p. 285).

Si l'on considère nos résultats, on constate alors que la résultante des vitesses absolues des étoiles géantes d'un groupe quelconque est *parallèle* à la résultante des vitesses absolues des étoiles naines du même groupe. La comparaison de ces résultats avec ceux de Kaburaki nous montre de plus qu'il n'y a pas un grand écart entre les deux types spectraux en ce qui concerne leurs vitesses dans l'espace.

Si nous faisons enfin l'hypothèse que V est une fonction exponentielle de la vitesse absolue v , c'est-à-dire

$$\log V = a + bv,$$

nous aurons dans ce cas

$$\log V = 1,120 + 0,0061v \quad \text{pour les géantes.}$$

$$\pm 0,068 \pm 0,0008 \text{ (e. p.)}$$

$$\log V = 1,304 + 0,0048v \quad \text{pour les naines.}$$

$$\pm 0,060 \pm 0,0002$$

$$\log V = 1,184 + 0,0055v \quad \text{pour l'ensemble d'étoiles.}$$

$$\pm 0,056 \pm 0,0006$$

ASTRONOMIE. — *Calcul approché de l'influence des termes à courte période dans la détermination de l'heure par la lunette méridienne.* Note de M. N. STROYKO, présentée par M. Bigourdan.

L'influence des termes lunaires à courte période, qui peuvent dépasser 0^s,02, n'est pas négligeable devant la précision actuelle de détermination de l'heure. On néglige souvent ces termes, parce que leur calcul pour chaque étoile est un travail supplémentaire assez long. Je pense qu'on peut diminuer considérablement ce travail en utilisant des formules approchées qui donnent une précision suffisante. Deux cas différents peuvent se présenter :

I. On n'a tenu compte de ces termes ni pour les étoiles horaires, ni pour les étoiles circompolaires.

II. On a tenu compte de ces termes pour les étoiles circompolaires et non pour les étoiles horaires.

Dans les calculs suivants nous utiliserons les notations des Notes précédentes (1).

I. Dans ce cas nous avons :

$$(1) \quad \pm n \tan \delta = B + C + f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta.$$

(1) *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 413 et 713.

En résolvant les équations du type (1) pour les étoiles circumpolaires passage supérieur (s) et passage inférieur (i), ainsi que pour les étoiles horaires (h), nous avons, en posant $\alpha = \alpha_s = \alpha_i = \alpha_h$,

$$n = n_s + \Delta n_s = n_s + g' \sin(G' + \alpha);$$

$$n = n_i + \Delta n_i = n_i - g' \sin(G' + \alpha) \frac{\tan \delta_i - \tan \delta_h}{\tan \delta_i + \tan \delta_h}$$

et

$$\Delta n_m = \frac{g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h}{\tan \delta_i + \tan \delta_h}.$$

La correction de C_p est donc

$$\Delta C_p = f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h \frac{\tan \varphi - \tan \delta_h}{\tan \delta_i + \tan \delta_h}.$$

Le maximum du dernier de ces termes correctifs est $0^s,0004$; donc il est négligeable, et l'on peut écrire :

$$(2) \quad \Delta C_p = f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h.$$

Si l'on n'a pas observé des passages inférieurs d'étoiles circumpolaires, nous avons

$$(3) \quad \Delta C_p = f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \varphi,$$

formule qui a été donnée par Wanach (¹).

Si l'on a observé seulement des passages inférieurs d'étoiles circumpolaires, on aura

$$(4) \quad \Delta C_p = f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h - g' \sin(G' + \alpha) \cdot \frac{\tan \delta_i - \tan \delta_h}{\tan \delta_i + \tan \delta_h} (\tan \varphi - \tan \delta_h)$$

$$= f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h (1 - X).$$

La correction qui dépend du terme X n'est pas négligeable : elle peut atteindre $0^s,004$. Il est facile de calculer, une fois pour toutes, les valeurs de X et d'en faire une table à double entrée avec $\tan \delta_i$ et $\tan \delta_h$ comme arguments.

II. Dans ce cas on aura

$$n \tan \delta_h = B_h + C + f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h = B_h + C + N_h \text{ (étoiles horaires),}$$

$$n \tan \delta_s = B_s + C \text{ (circomp. P. S.),}$$

$$- n \tan \delta_i = B_i + C \text{ (circomp. P. I.).}$$

D'où

$$n = n_s + \Delta n_s = n_s + \frac{N_h}{\tan \delta_s - \tan \delta_h}; \quad n = n_i + \Delta n_i = n_i + \frac{N_h}{\tan \delta_i + \tan \delta_h}$$

(¹) *Astronomische Nachrichten*, 227, 1926, p. 220.

et

$$\Delta n_m = \frac{N_h}{2(\tan \delta_i + \tan \delta_h)} - \frac{N_h}{2(\tan \delta_s - \tan \delta_h)}.$$

La correction de C_p est donc

$$\Delta C_p = N_h \left[1 + 0,5 \left(\frac{\tan \varphi - \tan \delta_h}{\tan \delta_i + \tan \delta_h} - \frac{\tan \varphi - \tan \delta_h}{\tan \delta_s - \tan \delta_h} \right) \right] = N_h [1 + 0,5(Y_i - Y_s)].$$

La correction qui dépend du terme $0,5(Y_i - Y_s)$ ne dépasse pas $0^s,0008$; elle est pratiquement nulle et l'on peut prendre

$$(5) \quad \Delta C_p = N_h = f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h.$$

Si l'on n'a pas observé d'étoiles circompolaires passage inférieur ou passage supérieur, nous aurons

$$(6) \quad \Delta C_p = [f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h](1 - Y_s),$$

$$(7) \quad \Delta C_p = [f' + g' \sin(G' + \alpha) \tan \delta_h](1 + Y_i).$$

Les corrections qui proviennent de Y_s ou de Y_i peuvent atteindre $0,003$ et ne sont pas tout à fait négligeables. On peut facilement préparer de petites tables pour le calcul de Y_s et Y_i .

Conclusion. — Dans le cas normal, pour calculer la correction de C_p qui provient de l'influence des termes à courte période, il suffit de les calculer une seule fois pour une étoile ayant R = heure moyenne de la série (t. sid. local) et de prendre $\tan \delta_h$ = la moyenne des $\tan \delta$ des étoiles horaires [formules (2) et (5)]. Lorsqu'on n'a pas observé d'étoiles circompolaires passage inférieur ou passage supérieur, il faut ou poser $\delta_h = \varphi$ d'après la formule (3) ou introduire les corrections qui dépendent de X , Y_s ou Y_i [formules (4), (6) ou (7)]; on trouvera ces quantités dans des tables qu'on aura établies une fois pour toutes.

PHYSIQUE. — *Sur un pendule très peu amorti.* Note de M. **RENÉ PLANIOL**, présentée par M. Villard.

Faisant un usage constant d'appareils à vide élevé, nous avons pensé que ce genre d'instruments permettrait la réalisation facile de pendules à très faible amortissement. L'intérêt de ceux-ci semble évident pour la construction d'horloges de haute précision.

Pour vérifier cette idée, nous avons monté sous une grande cloche en

verre vidée par une pompe moléculaire de Holweck un pendule de torsion constitué par un cylindre de laiton massif suspendu à un fil de torsion en quartz. Le cylindre a 70^{mm} de diamètre et 80 de longueur. Le fil a $\frac{25}{100}$ de millimètre de diamètre et environ 45^{mm} de longueur.

Pour éviter les difficultés d'encastrement du fil celui-ci est obtenu en étirant le milieu d'une baguette de 6^{mm} de diamètre. Il est alors très facile de fixer les deux bouts de celle-ci dans le pendule et dans le support fixe.

Le cylindre porté un miroir de galvanomètre pour la mesure des amplitudes.

La période d'une oscillation double est de 10^{sec}, 942.

Le pendule étant abandonné à lui-même, les amplitudes décroissent de la façon suivante (elles sont données en centièmes de radian) :

1 ^{er} jour.....	19,15 ^{h m}	12,67	6 ^e jour.....	15 ^h	6,49
»	21	12,58	8 ^e »	19	4,70
2 ^e jour.....	11,45	10,59	9 ^e »	19	4,31
»	19,30	10,43	10 ^e »	15	3,78
3 ^e jour.....	12,15	9,35	11 ^e »	17	3,56
»	19	9,09	12 ^e »	19	2,80
4 ^e jour.....	12	8,18	13 ^e »	19	2,68
»	19	7,76	15 ^e »	19	2,31
5 ^e jour.....	15	7,17	16 ^e »	11	2,17
»	19	7,00			

Pendant ces expériences la pression mesurée au manomètre absolu de Knudsen était toujours inférieure à 0,8 barye la nuit et 0,05 barye le jour, sauf pendant la première nuit où l'on remarque une diminution anormale de l'amplitude due à la réapparition du début de la viscosité, la pression étant remontée exceptionnellement à 3 baryes.

Il semble que dans un tel pendule l'amortissement dû au gaz ait complètement disparu. Les seuls amortissements qui subsistent sont donc dus à l'hystérésis élastique du quartz et au support. Le fil de quartz travaillait à la tension à 51^{kg} par millimètre carré, ce qui est peut-être nuisible à l'obtention d'un faible amortissement.

La constante de temps paraît atteindre 9 à 10 jours vers la fin de l'expérience.

On peut chercher à estimer les énergies mises en jeu dans le mouvement. Pour une amplitude de $5,2 \cdot 10^{-2}$ radian de part et d'autre de la position d'équilibre, l'énergie emmagasinée est de 6,25 ergs. Au bout de 5250 oscillations doubles on a dissipé 1 erg. L'énergie perdue pendant une période

est donc de $2 \cdot 10^{-4}$ et descend au-dessous de 10^{-5} erg pour les faibles amplitudes. Si l'on désirait entretenir un pendule de ce modèle pour la réalisation d'horloges, la très faible valeur de son amortissement suggère immédiatement l'idée d'employer la pression de radiation qui paraît pouvoir fournir des quantités d'énergie de l'ordre de grandeur de celles dont on aurait besoin. Le pendule porterait alors simplement un miroir sur lequel on ferait tomber un rayon lumineux commandé par une cellule photo-électrique. On aurait ainsi réalisé un pendule absolument libre dont la période serait définie avec une haute précision.

La comparaison d'un pendule de torsion de ce type avec un pendule oscillant monté de la même façon permettrait peut-être d'étudier les variations de la pesanteur. Il y aurait naturellement lieu de s'affranchir de la pompe en plaçant le pendule dans une enceinte en pyrex scellée après étuvage dans le vide.

Le pendule pourrait être fait en quartz fondu transparent pour diminuer les coefficients de dilatation et devrait être placé dans une enceinte à température constante. Le centième de degré serait probablement suffisant.

PHYSIQUE. — *Contrôle d'une nouvelle méthode de mesure de la température des gaz.* Note de M. MARCEL CHOPIN, présentée par M. H. Le Chatelier.

La température d'un courant gazeux peut être mesurée, ainsi que je l'ai indiqué dans une Note précédente ⁽¹⁾, en observant les modifications apportées à l'écoulement du fluide à travers deux orifices en mince paroi. L'exactitude de cette méthode aérodynamique pouvait être compromise par une variation du coefficient de contraction des orifices en fonction de la température, ce qui m'a conduit à comparer les résultats ainsi obtenus aux indications d'un couple thermo-électrique placé dans des conditions particulières de rayonnement.

La soudure chaude du couple A est fixée au milieu d'une cellule traversée par le courant gazeux. Cette cellule est soumise à un refroidissement extérieur qui peut être corrigé par un chauffage électrique de ses parois, contrôlé par un second couple B. Lorsqu'il y a égalité des températures A et B, le couple A se trouve soustrait à l'action du rayonnement extérieur,

(1) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 1832.

et il donne alors une mesure exacte de la température du gaz. La quantité de chaleur apportée par le courant gazeux doit être très considérable par rapport à celle susceptible de lui être transmise par les parois, de plus la cellule doit avoir un rayonnement interne assimilable à celui d'un corps noir. Ces dispositions sont difficilement réalisables ; j'ai pu cependant m'en approcher suffisamment pour comparer valablement les deux méthodes.

Le courant d'air traverse successivement un faisceau tubulaire, l'orifice O_1 , un tube renfermant la résistance électrique de chauffage de l'air, l'orifice O_2 , et la cellule de mesure thermo-électrique. Le faisceau tubulaire et l'orifice O_1 (diamètre 6^{mm}) sont contenus dans un bain-marie permettant de connaître la température de l'air à $\frac{1}{10}$ de degré près. La chambre de chauffage de l'air est constituée par un tube d'acier, à parois épaisses ($48/60^{\text{mm}}$) ayant une longueur de 1^{m} , protégé intérieurement et extérieurement par un revêtement d'amiante. Il renferme la résistance électrique disposée sur le premier tiers de sa longueur.

L'orifice O_3 (7^{mm} de diam.) est percé au centre d'un diaphragme d'acier situé à l'intérieur du tube à 120^{mm} de son extrémité. Le tronçon du tube ainsi constitué reçoit la cellule constituée par un tube de même longueur et de 24^{mm} de diamètre intérieur, portant la résistance électrique auxiliaire et le couple B. La température de l'air est mesurée avec un couple Le Chatelier relié à un galvanomètre Chauvin et Arnoux à lecture directe, étalonné suivant les procédés habituels. Le rayonnement axial provenant des parties chaudes de l'appareil est intercepté à l'aide d'un écran placé à 100^{mm} en amont de l'orifice O_2 ; en outre le couple A porte un petit écran en amiante placé en avant de la soudure chaude.

Les résultats obtenus sont indiqués ci-dessous : T, exprimé en centigrades, désigne la température de l'air calculée par la méthode aérodynamique, TA 6 est la température du couple A placé à 6^{mm} de l'orifice O_2 , TA m est la température moyenne obtenue en déplaçant ce couple de 20 à 80^{mm} de l'orifice.

T.	TA 6.	TA m .	T — TA 6.	T — TA m .
357,5	364	369	— 6,5	— 11,5
361,5	366	372	— 4,5	— 10,5
372	374	384	— 2	— 12
376,5	372	375	+ 4,5	+ 1,5
376,5	369	376	+ 7,5	+ 0,5
377	361	373	+ 16	+ 4
380,5	381	381	— 0,5	— 0,5
384,5	394	385	— 9,5	— 0,5
434	434	438	0	— 4
435,5	436	444	— 0,5	— 8,5
442	436	446	+ 6	— 4
447,5	438	448	+ 9,5	— 0,5

T.	TA6.	TAm.	T — TA6.	T — TAm.
446,5	437	449	+ 9,5	— 2,5
486,5	487	485	— 0,5	+ 1,5
553	542	547	+ 11	— 6
576	562	575	+ 14	— 1
596	592	600	+ 4	— 4
603	606	606	3	— 3
611	611	630	0	— 19
646	642	650	+ 4	— 4

TA6 est inférieur en moyenne de 6°,5 à TAm, ce qu'explique partiellement le réchauffage dû aux mouvements tourbillonnaires et aux remous causés par le petit écran qui précède le couple. L'égalité des températures A et B a été difficilement obtenue, leur différence était généralement comprise entre 0° et $\pm 20^\circ$, ce qui explique le sens des écarts T — TA6 et T — TAm. La température B, mesurée en un seul point du cylindre de protection, est d'ailleurs insuffisante à définir le rayonnement de ce cylindre. La constance des indications du couple déplacé le long de l'axe permet de conclure plus sûrement à un équilibre thermique entre le couple et son enveloppe. Cette constance a pu être obtenue dans plusieurs essais, et c'est précisément dans ces cas que la différence T — TA se réduit à 2 ou 3°.

Si l'on fait la moyenne de ces écarts, totalisés avec leurs signes, on aboutit finalement à la conclusion suivante : La température de l'air calculée par la méthode aérodynamique est supérieure de 2°,9 à celle indiquée par le couple placé à 6^{mm} de l'orifice; elle est inférieure de 3°,5 à la température moyenne du couple dans les autres positions. Des déterminations successives faites en régime stable ne diffèrent pas entre elles de plus de 1° vers 600° C.

Avec des débits d'air et des dimensions d'orifices qui sont sensiblement ceux adoptés dans mes mesures de la chaleur d'échauffement des gaz, la méthode aérodynamique possède donc un degré de précision qui n'est pas nécessairement limité par les écarts moyens constatés ci-dessus. Aucune différence systématique n'apparaît dans l'intervalle 300°-600° C., or cet intervalle de température est assez considérable pour qu'un élément de variation puisse être décelé, de sorte qu'une précision du même ordre est vraisemblablement acquise à des températures plus élevées.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la théorie mathématique des oscillographes.*

Note ⁽¹⁾ de MM. N. BOGOLIOBOFF et N. KRYLOFF, transmise par M. André Blondel.

Dans la théorie mathématique des oscillographes, créée par les recherches de M. A. Blondel ⁽²⁾ et développée dans les Cours traitant ce sujet ⁽³⁾, on obtient, pour déterminer les constantes de l'appareil, des conditions qui ne sont pas tout à fait concordantes. Par exemple dans le problème de la synchronisation « intégrale » posé pour le phénomène physique ou technique régi par l'équation différentielle du second ordre

$$(1) \quad m\ddot{q} + \chi\dot{q} + \rho q = k(t), \quad k(t) = k(t + T),$$

on admet ordinairement pour le rapport $\frac{\chi^2}{cm}$ une valeur égale à 3 quand on poursuit la synchronisation des phases et une valeur différente égale à 2 si l'on veut synchroniser les amplitudes. Dans la pratique, on prend la valeur moyenne 2,5 sans aucune raison théorique. Le but de cette courte Note est de contribuer à l'élaboration de la théorie mathématique des oscillographes ainsi que des autres appareils basés sur le même principe. Ceci présente, ce semble, d'autant plus d'intérêt que les appareils de ce genre sont d'un emploi croissant dans les différentes branches de la Physique et dans les applications techniques.

I. En partant de l'équation (1) on obtient immédiatement

$$(2) \quad \int_0^T \left[q(t) - \frac{k(t)}{c} \right]^2 dt = \frac{m^2}{c^2} \int_0^T \ddot{q}^2 dt + \left(\frac{\chi}{c} \right)^2 \int_0^T \dot{q}^2 dt,$$

car

$$2 \int_0^T \ddot{q} \dot{q} dt = \int_0^T d\dot{q}^2 = 0.$$

Or il est facile de vérifier que

$$\int_0^T \dot{q}^2 dt = \frac{1}{c^2} \int_0^T \dot{k}^2 dt + \left[\left(\frac{\chi}{c} \right)^2 - 2 \left(\frac{\chi}{c} \right)^2 + \frac{2m}{c} \right] \int_0^T \ddot{q}^2 dt.$$

⁽¹⁾ Séance du 5 novembre 1928.

⁽²⁾ A. BLONDEL, *Théorie générale des instruments indicateurs, etc.* (*Comptes rendus*, 116, 1923, p. 748), et *Théorie des oscillographes* (*L'Éclairage électrique*, 33, 1902, p. 115).

⁽³⁾ COURANT et HILBERT, *Methoden der Math. Physik*, 1, p. 226-227.

D'où, en vertu de (2), on tire

$$(3) \quad \int_0^T \left[q(t) - \frac{k(t)}{c} \right]^2 dt \\ - \frac{\chi^2}{c^3} \int_0^T \dot{k}^2 dt + \frac{[m^2 c^2 + 2m\chi^2 c - \chi^4]}{c^4} \int_0^T \ddot{q}^2 dt - \frac{m^2 \chi^2}{c^4} \int_0^T \dot{q}^2 dt.$$

Si, dans cette relation, on pose

$$(4) \quad -\chi^4 + 2m\chi^2 c + m^2 c^2 = 0,$$

ce qui donne la valeur suivante (à comparer avec celle obtenue plus haut 2,5)

$$(5) \quad \frac{\chi^2}{cm} = 1 + \sqrt{2} = 2,41,$$

on obtient, en tenant compte du signe du troisième terme du second membre de (3), une limite supérieure de la valeur du premier membre par l'inégalité suivante :

$$(I) \quad \boxed{\frac{1}{T} \int_0^T \left[q - \frac{k}{c} \right]^2 dt < \frac{m}{T} \frac{(1 + \sqrt{2})}{c^3} \int_0^T \dot{k}^2 dt}$$

d'où l'on tire la conclusion suivante : *Pour que l'erreur globale (ou erreur moyenne quadratique) de la synchronisation soit la plus petite possible, il faut s'arranger de façon que le rapport $\frac{m}{c^3}$ soit d'autant plus petit que $k(t)$ contient des harmoniques supérieures plus importantes.*

II. En remarquant que $y = \dot{q}$ est l'intégrale périodique de l'équation

$$m\ddot{y} + \chi\dot{y} + cy = \dot{k},$$

et en admettant encore $\frac{\chi^2}{cm} = 1 + \sqrt{2}$, on obtient, en répétant textuellement l'analyse du paragraphe I :

$$\frac{1}{T} \int_0^T \left[\dot{q} - \frac{\dot{k}}{c} \right]^2 dt < \frac{(1 + \sqrt{2})}{T} \left(\frac{m}{c^3} \right) \int_0^T \ddot{k}^2 dt.$$

Or il est évident que

$$\left[q - \frac{k}{c} \right]^2 < 2 \sqrt{\int_0^T \left[q - \frac{k}{c} \right]^2 dt \int_0^T \left[\dot{q} - \frac{\dot{k}}{c} \right]^2 dt}.$$

D'où, en tenant compte des résultats ci-dessus obtenus, on tire finalement

$$(II) \quad \left| q - \frac{k}{c} \right| < \sqrt{2(1+\sqrt{2})} \left(\frac{m}{c^2} \right)^4 \sqrt{\int_0^T \dot{k}^2 dt \int_0^T \ddot{k}^2 dt}$$

et ceci nous donne une limite supérieure de l'erreur ponctuelle de synchronisation intégrale au sens indiqué par M. A. Blondel.

Dans la formule (II) l'influence des harmoniques d'ordres supérieurs est encore plus notable que dans la formule (I).

La conclusion finale relative au choix du rapport $\frac{m}{c^3}$ reste la même que pour l'erreur globale.

Cette manière d'envisager le problème de synchronisation intégrale à l'aide des considérations tout à fait élémentaires donne l'appréciation de la déviation et peut être aisément étendue, comme nous le montrerons ultérieurement, au cas où l'équation (I) est à coefficients variables, problème qui n'a pas été abordé, paraît-il, jusqu'à présent. De même pourront être traités les systèmes différentiels.

OPTIQUE. — *Sur les radiations secondaires observées dans la diffusion moléculaire de la lumière (effet Raman)*. Note de M. **PIERRE DAURE**, présentée par M. A. Cotton.

L'effet Raman permet de mesurer pour chaque corps des fréquences caractéristiques, liées d'une manière encore incertaine, à la constitution moléculaire. Il y a donc lieu de chercher les relations possibles entre ces fréquences et les constantes chimiques d'atomes formant des molécules simples.

J'ai étudié, à cet effet, les composés trichlorés des éléments P, As, Sb, Bi; les composés tétrachlorés des éléments C, Si, Ti, Sn; enfin, le tribromure de phosphore. Les trichlorures d'antimoine et de bismuth sont solides à la température ordinaire. J'ai étudié le premier fondu à 100° C., le deuxième en solution chlorhydrique.

Résultats. — Les spectres « Raman » de tous ces éléments comportent quatre raies principales (que nous désignerons par *a*, *b*, *c*, *d*). Ils n'en comportent généralement pas d'autres. Cependant les composés de faible poids atomique (PCl₃, CCl₄) présentent en outre quelques raies d'intensité sensiblement plus faible que j'ai négligées tout d'abord.

Les fréquences caractéristiques de ces raies principales décroissent régulièrement avec le poids atomique des éléments constitutifs; mais je n'ai pas trouvé de loi simple exprimant cette décroissance. (La raie *b* du titane fait exception à cette régularité; mais dans la classification périodique, ce métal est sur la colonne du zirconium et non sur celle de l'étain.)

J'ai observé dans la plupart des cas non seulement les raies négatives, mais encore les raies positives. J'ai négligé provisoirement l'étude plus délicate de l'intensité des raies positives. Les considérations qui suivent s'appliquent aux raies négatives.

Dans tous les corps étudiés les raies *a* et *c* sont d'égale intensité. Dans la série du phosphore, la raie *b* a une intensité quatre fois plus faible que *a* et *c*. Dans la série du carbone, l'intensité de la raie *b* est égale à celle des raies *a* et *c*. (Exception faite pour le titane qui se comporte à ce point de vue comme les éléments trivalents de la série du phosphore.)

L'intensité de la raie *d* est plus variable; cette raie est généralement plus faible que la raie *c*; exceptionnellement elle est plus forte dans le trichlorure de bismuth.

Tableau des fréquences caractéristiques (n) en nombre d'ondes au millimètre.

Les indications d'intensité (*i*) suivent celles des fréquences; elles sont inversement proportionnelles aux temps de pose, avec cette convention: la raie de diffusion normale 4358 Å aurait une intensité 1000.

	<i>a.</i>		<i>b.</i>		<i>c.</i>		<i>d.</i>	
	<i>n.</i>	<i>i.</i>	<i>n.</i>	<i>i.</i>	<i>n.</i>	<i>i.</i>	<i>n.</i>	<i>i.</i>
PCl ³	19	40	25,5	10	48	40	50	40
As Cl ³	15	100	19,5	25	37	100	39,5	50
Sb Cl ³	12,3	100	15	25	31,5	100	35	50
Bi Cl ³	11		(¹)		24	30	29	60
CCl ⁴	21,6	80	31,3	80	45,7	80	75-78	60
Si Cl ⁴	14,6	40	21,5	40	42,3	40	60	10
Ti Cl ⁴	11,3	60	13,4	15	38,5	60	49	15
Sn Cl ⁴	9,6	80	13,3	80	36	80	40,6	80
P Cl ³	19	40	25,5	10	48	40	50	40
P Br ³	11	100	15,6	25	39(²)	100	39(²)	100

(¹) Les raies *a* et *b* sont dans ce cas remplacées par une bande assez large. Cet élargissement est peut-être imputable au mode opératoire: ce composé a été étudié en solution chlorhydrique. Cet élargissement existe aussi pour les raies *c* et *d*.

(²) Bande peut-être double.

ONDES ÉLECTROMAGNÉTIQUES. — *Rôle possible de la diffusion par les électrons dans la propagation des ondes courtes.* Note de MM. **PONTE** et **Y. ROCARD**, présentée par M. Ch. Fabry.

Pour expliquer ses résultats expérimentaux, T. L. Ekersley ⁽¹⁾ envisage une diffusion des ondes de T. S. F. par les électrons libres de la couche de Heaviside (couche H). M. Jouaust puis M. Fabry ont aussi attiré l'attention sur une telle diffusion.

Considérons des ondes courtes, de longueur d'onde de quelques dizaines de mètre; leur diffusion par la couche H, qui a au moins une vingtaine de kilomètres d'épaisseur, est, semble-t-il, analogue à celle de la lumière par un gaz parfait. Mais on calcule alors des effets de diffusion beaucoup trop faibles pour être observés: il faudrait multiplier par 10^5 le résultat du calcul pour obtenir une réception; ce qu'on peut encore interpréter ainsi: pour qu'il puisse y avoir réception par diffusion, il faut que les électrons libres vibrent 10^5 par 10^5 en concordance de phase. En d'autres termes, la couche H doit non pas être analogue à un gaz d'électrons, mais avoir une véritable structure.

Adoptant ce point de vue, admettons que pour une cause inconnue la couche H soit constituée par des petits nuages d'électrons relativement denses, dont les dimensions soient petites devant λ . Ces nuages seront en quelque sorte les « molécules » constituant la couche H. Rassemblant chacun de fortes charges négatives, ils vont se repousser mutuellement et s'équilibrer à une distance moyenne à peu près définie, si pour une raison que nous ignorons l'ensemble de la couche est stable. On aurait alors une structure analogue à la structure moléculaire d'un liquide. Soient d la distance moyenne de deux « molécules » voisines, λ la longueur d'onde incidente; la répartition de l'énergie diffusée suivant les directions ne dépend comme on le sait que du rapport $\frac{\lambda}{d}$, et non des valeurs absolues de λ et d . Si d dans la couche H est de l'ordre d'un λ d'ondes courtes, la diffusion de ces ondes par la couche H va être comparable à celle d'un rayonnement X par un liquide ou une poudre cristalline, car la distance des molécules voisines dans de tels corps est aussi de l'ordre des longueurs d'onde de rayons X.

L'analogie des rayons X va nous guider: soit un rayonnement de longueur d'onde λ

⁽¹⁾ *Nature*, 121, 1928, p. 245.

tombant sur la couche H de distance réticulaire d , nous aurons un maximum de diffusion très prononcé sur les génératrices d'un cône de révolution ayant pour axe la direction d'incidence, et de demi-angle au sommet θ donné par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \frac{\theta}{2}.$$

Ces considérations permettent d'élucider l'existence des zones de silence et leurs particularités, ainsi que le fait d'une limite inférieure des longueurs d'onde qui peuvent « passer ». Traitons simplement la propagation dans un plan vertical contenant le poste émetteur. La terre est un cercle de rayon R , la couche H, de rayon $R + h$, est concentrique. Au λ considéré correspond un θ précis. Chaque petit élément de la couche H est atteint par un rayon direct et diffuse principalement dans une direction θ à partir de ce rayon. Faisons varier l'élément considéré de la couche H; on voit que les rayons diffusés ainsi construits ont une enveloppe qui va recouper en général la terre, *en un point qui sera précisément la limite de la zone du silence*, car il n'y a pas de rayonnement diffusé à l'intérieur de l'enveloppe.

Les calculs sont simples si l'on suppose h petit devant R . Comparons aux expériences de Holburt et Taylor. Pour les ondes de 16^m , 21^m , 32^m , 40^m , ils donnent les rayons de zone de silence suivants : 2410^{km} , 1300^{km} , 740^{km} , 324^{km} respectivement en plein jour comme moyenne d'une année. De plus, au-dessus de $\lambda = 45^m$ environ il n'y a plus de zone de silence. Cette dernière donnée nous oblige à prendre $d = 22^m$. En prenant $h = 360^{km}$ pour faire cadrer au mieux le calcul et les faits, nous obtenons par le calcul les rayons suivants : 2400^{km} , 1500^{km} , 710^{km} , 325^{km} , pour les ondes de 16^m , 21^m , 32^m , 41^m .

La dernière longueur d'onde qui peut passer s'obtient pour la dernière enveloppe tangente à la terre au lieu de la couper. On l'obtient par les formules simples

$$\lambda = 2d \sin \frac{\theta}{2} \quad \text{et} \quad \cos \frac{\theta}{2} = \frac{R}{R + h}.$$

$h = 360^{km}$ nous donne ici $\lambda = 14^m$, en moyenne conforme à l'expérience. Les grandes variations des zones de silence qui s'observent s'expliquent ici par des variations *relativement bien plus faibles* de d , ou assez fortes de h , dont la valeur moyenne 360^{km} trouvée par nous paraîtra peut-être un peu forte, quoique acceptable.

Un autre point est à signaler : l'énergie des rayons diffusés est accumulée le long de l'enveloppe, un peu comme pour une caustique; le bord de la zone de silence va donc être une région de réception intense, et les moindres variations de h et de d y créent un fading également intense. Enfin l'énergie diffusée par un élément ne l'est pas uniquement dans la direction θ , il y a en plus une diffusion très faible à peu près inorientée : elle explique bien les réceptions faibles d'Ekersley dans les zones de silence. Il faut donc faire appel à la diffusion; nous pensons avoir montré qu'elle suffirait peut-être à expliquer l'ensemble des faits concernant les ondes courtes.

PHOTOCIMIE. — *Action des rayons lumineux sur le chlorure de potassium.*

Note (1) de MM. JACQUES RISLER et FOVEAU DE COURNELLES, présentée par M. Bazy.

Le rôle spécifique du potassium dans l'automatisme de la fonction cardiaque a été particulièrement étudié par Zwardemaker qui a montré pour la première fois les variations de cet élément avec les saisons.

Recherchant l'origine de ces variations, nous avons voulu savoir si le potassium, élément microradioactif, était influencé par la lumière ainsi que le phénomène avait été constaté par M^{lle} Maracinéanu pour d'autres éléments.

Suivant la technique indiquée par M^{lle} Maracinéanu pour l'ionium et le polonium et décrite dans les *Comptes rendus*, nous avons exposé à la lumière du soleil différents échantillons de chlorure de potassium après les avoir étendus au préalable sur une plaque de verre. Après l'irradiation, les échantillons ont été ensuite placés en chambre noire sur des plaques photographiques Gévaert Sensima après l'interposition entre la plaque et le sel de minces lamelles de quartz provenant de résidus de soufflage. Ces lamelles sont destinées à empêcher toute impression d'ordre chimique. Cette méthode indiquée par M^{lle} Maracinéanu pour l'observation grossière des variations des constantes de radioactivité nous a donné les résultats suivants en ce qui concerne le chlorure de potassium exposé au soleil :

Chlorure de potassium exposé au soleil (durée d'exposition T = 15').

Durée nécessaire pour obtenir une impression photographique (noyaux et points auréolés).	}	31 jours
		35 »
		28 »
		26 »
		29 »
		24 »
Moyenne :		28,8 »

Différents expérimentateurs tels que Roffo n'ayant pu obtenir des impressions photographiques par le potassium que dans des durées de temps correspondant à 62 et 58 jours minimum, on voit donc que l'exposition au soleil

(1) Séance du 12 novembre 1928.

a abaissé de moitié le seuil de la réaction photographique par le rayonnement microradioactif.

Ce résultat curieux nous a conduits à rechercher l'action des principales régions du spectre lumineux dans l'apparition du phénomène. Dans ce but, en raison de l'absorption due à l'interposition d'un prisme sur le trajet du faisceau lumineux, nous avons irradié des échantillons de chlorure de potassium avec des sources lumineuses aussi sélectionnées que possible. Ces sources ont été les suivantes : 1° brûleur ultraviolet sans filtre; 2° brûleur ultraviolet avec filtre à l'oxyde de nickel, épaisseur 5^{mm}, longueur d'onde transmise = 3650 U. A.; 3° lampe à néon verre rubis transmettant l'orangé et le rouge; 4° lampe à incandescence avec filtre ébonite pour la sélection des premières marges de l'infrarouge. Les résultats ont été les suivants :

Durée d'exposition (T = 15°).

	U. V. sans filtre.	U. V. oxyde nickel, longueur d'onde 3650.	Lumière orangée et rouge.	I. R.
Durée nécessaire pour	22 jours	38 jours	40 jours	55 jours
obtenir une im-	18 »	35 »	41 »	70 »
pression photogra-	21 »	39 »	48 »	pas d'impression,
pique.....	15 »	32 »	49 »	pas d'impression
Moyenne....	19 jours	36 jours	44 jours	

On voit donc que c'est dans la partie ultraviolette du spectre que l'action activante a été la plus marquée.

L'activation du chlorure de potassium par les rayons lumineux explique donc la constatation de Zwardemaker montrant qu'une quantité plus réduite qu'en hiver est suffisante en été pour rétablir le battement de cœur de grenouilles privées au préalable de cet adjuvant microradioactif (hiver : 52 microcuries; été : 27 microcuries).

Cette augmentation de la microradioactivité du chlorure de potassium sous le rayonnement lumineux explique encore le rôle particulièrement énergétique que joue cet élément sur la croissance des plantes, lorsqu'on a pris soin de l'insoler dans certaines conditions. Dans des expériences répétées sur des cultures différentes, nous avons constaté nous-mêmes cette activation qui ne fait que généraliser l'action bien connue des éléments radioactifs.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réaction du bromure d'allyle β éthylé sur le bromure d'éthylmagnésium.* Note de M. CHARLES PRÉVOST, présentée par M. Charles Moureu.

Le bromure d'allyle réagit très aisément sur les halogénures organomagnésiens, formant, avec de bons rendements, des carbures 1 éthyléniques.

On pouvait attendre de ses homologues une réaction parallèle.

Cependant, les réactions qui mettent en jeu le radical allyle β substitué sont en général accompagnées de transpositions partielles ou totales du dérivé normalement prévu. Ces transpositions s'expliquent, dans une théorie que j'ai développée ⁽¹⁾, par la possibilité de souder le nouveau radical négatif à l'un ou l'autre des pôles positifs de l'ion tripolaire



que constitue un reste allylique. Les réactions du bromure d'allyle lui-même n'échappent à cette anomalie qu'à cause de la symétrie de l'ion allylique non substitué



En ce qui concerne les homologues β alcoylés, j'ai cherché à effectuer du premier coup une réaction tout à fait démonstrative, c'est-à-dire donnant lieu à une transposition partielle. Les conditions qui m'ont semblé nécessaires étaient celles-ci : choisir le radical de l'organomagnésien assez peu électronégatif pour éviter la saturation exclusive du pôle primaire; choisir le radical R de telle façon que l'ion (I) soit aussi peu électrostatiquement dissymétrique que possible. Le choix de C^2H^5MgBr et de $C^2H^5CH=CH-CH^2Br$ semblait répondre à ces conditions, C^2H^5 étant peu négatif et d'une polarité très voisine de celle de H; il avait en outre l'avantage de réaliser les meilleures conditions expérimentales.

La réaction de ces deux corps s'est faite avec une grande facilité donnant naissance à deux carbures éthyléniques :



le second étant 4 à 5 fois plus abondant que le premier.

(1) CHARLES PRÉVOST, *Annales de Chimie*, 10^e série, 10, 1928, p. 118 et suiv.

Des carbures ayant respectivement les formules ci-dessus sont décrits dans le traité de Beilstein,

Le premier a été préparé plusieurs fois; les constantes que j'ai mesurées :

$$\text{Eb} = 94^{\circ}; \quad n_{22} = 1,4017; \quad D_{22} = 0,7010; \quad \text{R. M.} = 34,00 \text{ (th. } 33,92 \text{ et } 34,06)$$

sont en bon accord avec celles de deux auteurs, en désaccord avec d'autres, mais rigoureusement égales à celles de l'heptène 1. Il était donc nécessaire de distinguer mon carbure de ce dernier.

Par oxydation permanganique, j'ai obtenu des quantités sensiblement équimoléculaires d'acides propionique et butyrique à l'exclusion de tout autre acide.

Le second carbure est donné comme bouillant à 98° , chiffre notablement trop élevé, dénotant une erreur sur la constitution du carbure décrit; le mien a les constantes ci-dessous :

$$\text{Eb} = 85^{\circ}; \quad n_{22} = 1,3966; \quad D_{22} = 0,6948; \quad \text{R. M.} = 33,94.$$

Il a été analysé. De plus, il fixe exactement la quantité de brome théorique, fixation qui conduit à un dibromure non décrit :

$$\text{Eb} = 93^{\circ},5 \text{ sous } 15^{\text{mm}}; \quad n_{22} = 1,5006; \quad D_{22} = 1,5251; \quad \text{R. M.} = 49,81 \text{ (th. } 50,06).$$

Ce dibromure sous l'action de la potasse alcoolique donne un acétylénique nouveau présentant des propriétés assez curieuses et dont l'étude sera poursuivie; voici ses constantes :

$$\text{Eb} = 87^{\circ}; \quad n_{22} = 1,4023; \quad D_{22} = 0,7272; \quad \text{R. M.} = 32,24 \text{ (th. } 32,43).$$

Il précipite NO^3Ag aqueux ou ammoniacal, l'alcool dissout facilement ce précipité; aucune réaction visible sur NO^3Ag alcoolique. Le précipité cuivreux est soluble dans un excès de carbure, et dans l'éther; la solution jaune d'or intense laisse par évaporation des cristaux jaunes qui fusent au contact d'un corps chaud.

La formation d'un acétylénique vrai laissait peu de doutes sur la formule du second carbone: son oxydation permanganique ménagée a donné des petites quantités d'acide diéthylacétique identifié par son point d'ébullition et l'analyse de son sel d'argent.

Il est donc établi sans ambiguïté que la réaction se fait avec transposition partielle et conduit bien aux deux isomères prévus.

Leur séparation n'offre pas de difficultés sérieuses; trois ou quatre rectifications minutieuses suffisent pour isoler pratiquement tout le second et les trois quarts du premier moins abondant.

J'ai recueilli, de plus, une petite quantité d'un mélange de carbures $\text{C}^{10}\text{H}^{18}$

provenant du doublement du radical β éthylallyle sous l'influence d'un petit excès de magnésium en suspension dans l'organomagnésien.

La généralisation de cette réaction sur les homologues des deux réactifs et son extension à des molécules plus complexes sont en cours.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la combustion lente du triacontane.*

Note de M. STANISLAS LANDA, présentée par M. Charles Moureu.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾ et dans un Mémoire présenté à la Société chimique de France ⁽²⁾, j'ai montré que pendant la combustion lente de la paraffine blanche il se forme des aldéhydes telles que les aldéhydes propionique, butyrique, œnanthylique, caprylique, nonylique, caprique et undécylique, également les alcools méthylique et éthylique, l'acétone et la méthyléthylcétone.

J'ai soumis à la combustion lente dans les mêmes conditions le triacontane normal $C^{30}H^{62}$, hydrocarbure ne possédant pas de chaînes ramifiées, préparé par électrolyse de l'acide palmitique pur.

Les produits de combustion sont formés de gaz ayant la composition suivante :

CO^2	0,49 pour 100	CO	1,65 pour 100
C^nH^{2n}	0,47 »	CH^4	0,0 »
O.....	16,63 »	N^2	» »
H^2	0,00 »		

de produits solubles dans l'eau et de produits huileux, insolubles dans l'eau, dont une certaine proportion se solidifie à la température ordinaire.

La quantité de produits solubles dans l'eau n'était pas très considérable. Cette fraction dégageait une forte odeur d'aldéhydes et en donnait toutes les réactions. Elle contenait également une assez forte proportion d'acide formique (2 pour 100 environ du triacontane soumis à la combustion). Je n'ai pas réussi à déceler dans cette partie la présence d'alcools et de cétones, comme cela avait été précédemment le cas lors de la combustion de la paraffine commerciale.

Les produits huileux, insolubles dans l'eau, ont été rectifiés dans le vide (20^{mm} de Hg). Quatre fractions ont été recueillies :

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 589.

⁽²⁾ *Bull. Soc. chim. de France*, 43, 1928, p. 529.

a. 70°-100°C.....	8	pour 100 dont 28,8 pour 100 sont des acides
b. 100°-150°C.....	13,8	» 33 »
c. 150°-200°C.....	6,9	» 45 »
d. 200°-250°C.....	14	» 52,5 »
e. Résidu.....	57,3 %	(C % 78,78; H % 12,38; O % 8,84)

Par action du carbonate de soude j'ai séparé dans ces fractions les acides des autres corps. Les acides sont des acides gras. Dans la fraction *a*, j'ai identifié les acides butyrique et valérique.

Les corps résiduels, débarrassés des acides, sont constitués par des aldéhydes. J'ai décelé dans la première fraction la présence des aldéhydes capronique et œnanthylique. Les fractions supérieures, débarrassées des acides, ne contiennent également que des aldéhydes, car leur masse entière réagit avec dégagement de chaleur en présence de bisulfite. Les aldéhydes régénérées des dérivés bisulfitiques obtenus donnent une coloration violette avec le réactif de Schiff et s'oxydent facilement par le protoxyde d'argent.

Le fait que dans les produits de combustion du triacontane n'existent ni cétones ni alcools, amène à cette conclusion, comme je l'avais suggéré dans mes essais antérieurs (¹), que les cétones ou alcools résultent seulement de la combustion d'hydrocarbures présentant des chaînes ramifiées. Il manque à cette conclusion, pour être entièrement établie, des essais de combustion d'hydrocarbure défini et à chaîne ramifiée auxquels je compte procéder prochainement.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la formation de l'alcool allylique. Pyrolyse des formines de la glycérine.* Note de MM. **RAYMOND DELABY** et **PIERRE DUBOIS**, présentée par M. A. Béhal.

La préparation de la monoformine **1** et des diformines **1.2** et **1.3** de la glycérine, ainsi que l'isolement d'une monoformine et d'une diformine du produit de l'estérification directe de la glycérine par l'acide formique, ont été décrits dans une Note récente (²). Nous exposons aujourd'hui la décomposition de tous ces esters, sous l'action de la chaleur : les produits gazeux, aussi bien que les produits liquides de ces pyrolyses ont été déterminés quantitativement, pour nous permettre de déduire la composition

(¹) *Loc. cit.*

(²) R. DELABY et P. DUBOIS, *Comptes rendus*, 187, 1928, p. 767.

des formines d'estérification directe. Dans cette courte Note, nous ne pouvons rapporter que les conclusions de ce travail expérimental long et délicat.

La monoformine d'estérification et le composé titrant 72 pour 100 en monoformine 1 (le reste étant de la glycérine) se décomposent en vase clos et dans le vide, entre 250° et 315°, en donnant, comme produits gazeux essentiels, CO et CO², et accessoirement de l'hydrogène et des carbures saturés. Rapportée à une molécule-gramme de formine, la somme CO + CO² est toujours voisine de 22¹/₄, entre 260 et 300° pour la première, entre 27¹/₄ et 300° pour le second; au delà le volume total croît, ce qui correspond à une décomposition de la glycérine résiduaire. L'allure des courbes des dégagements gazeux respectifs de CO et de CO² en fonction de la température est tout à fait différente pour ces deux monoesters. Ceux-ci ne se comportent pas non plus de la même manière à la pyrolyse effectuée à la pression ordinaire. La monoformine d'estérification fournit environ 57 pour 100 de la théorie en alcool allylique libre ou combiné à l'état de formiate d'allyle, tandis que la monoformine 1 à 87 pour 100 n'en donne que des traces de l'ordre de 4 pour 100. En outre, la décomposition est régulière dans le premier cas jusqu'à 235°, brusque dans le second dès qu'on atteint 220°.

La monoformine d'estérification n'est pas un mélange équimoléculaire de glycérine et de diformine, car celle-ci ne donne, dans les meilleures conditions, que 72 pour 100 environ de la théorie en alcool allylique. Pour pouvoir comparer la pyrolyse des monoesters, en tenant compte de la présence de la glycérine restante dans la monoformine 1, nous avons décomposé la monoformine d'estérification mélangée à 16 pour 100 de glycérine: il n'y a pas décomposition brusque à 220° et le rendement en alcool allylique total a été de 22 pour 100. La monoformine d'estérification ne contiendrait donc que très peu de monoformine 1, et son principal constituant serait l'isomère 2. Nous n'avancons cette conclusion qu'avec réserve, car on ne connaît pas de méthode commode de préparation de la monochlorhydrine 2 pure ⁽¹⁾, qui nous eût permis, peut-être, d'atteindre la monoformine correspondante. D'ailleurs, l'estérification directe fournit principalement une diformine, et c'est à la détermination de sa composition que nous nous sommes surtout attachés.

Pour les diformines 1.2 et 1.3, aussi bien que pour la diformine d'esté-

(¹) Cf. A. FAIRBOURNE et G. FORSTER, *Chem. Soc.*, 129, 1926, p. 3148 et 3151.

rification, la somme $\text{CO} + \text{CO}^2$ est voisine de 44,8 entre 255 et 310° environ. La comparaison des courbes des quantités de CO et de CO^2 dégagés dans le vide et en vase clos en fonction de la température (une dizaine de points déterminés pour chacune d'elles) montre qu'entre 252 et 272°, celles de la diformine d'estérification se place entre celles des diformines de constitution connue : cette diformine d'estérification serait donc un mélange de ces deux esters.

La détermination quantitative des produits liquides issus de la pyrolyse à la pression ordinaire donne, d'autre part, les résultats suivants rapportés à une molécule-gramme de diformine :

	Diformine 1.3.		Diformine 1.2.		Diformine d'estérification.	
	I.	II.	I.	II.	I.	II.
Eau	15,9	18,1	13,5	11,8	15,6	16,8
Acide formique libre...	9,8	10,2	11,8	18,6	10,7	11,7
Alcool allylique libre...	9,4	7,1	12,1	19,8	13,4	10,9
Formiate d'allyle.....	52,7	59	44,7	35,1	42,8	47,8
Alcool allylique total...	45	46,8	42,2	43,3	42,2	43,2

Ces résultats montrent la prédominance dans le mélange de l'isomère 1.2. D'ailleurs, si, comme nous le pensons, le produit principal de l'estérification initiale est une monoformine 2, l'estérification ultérieure ne peut aboutir qu'à un mélange riche en diester asymétrique.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Le Delta fossile du Niger Sahélien.*

Note de M. **RAYMOND FURON**, présentée par M. L. Cayeux.

En 1909, 1913 et 1918, René Chudeau ⁽¹⁾ émettait, à titre d'hypothèse, « presque de certitude », cette idée que pendant le glaciaire européen, le Niger ne dépassait pas Tombouctou à l'Est, mais tournait vers le Nord en direction du Djouf.

Ayant parcouru la plus grande partie du Sahel soudanais, j'ai repris l'étude de l'hydrographie ancienne. Aidé par les progrès de la topographie et mes observations géologiques, j'ai constaté que le Niger quaternaire avait

(1) RENÉ CHUDEAU, *Sahara soudanais*, 1909, p. 226 (Paris, Colin); *La zone d'inondation du Niger* (Bull. Soc. Géogr. Comm. de Paris, 35, 1913, p. 569-587); *La dépression du Faguibine* (Ann. Géogr., 27, 1918, p. 43-60).

étendu son delta sur le Macina et le Hodh, très au Nord de son cours actuel.

Les anciens bras de ce delta fossile sont encore marqués par des chapelets de mares et une végétation plus vigoureuse que celle du reste de la région.

Au point de vue topographique, nous savons maintenant que l'altitude du Nord de la plaine est moindre que celle de la vallée du Niger.

Le Niger ancien. — J'indiquerai ici les principaux bras seulement et leur donnerai un nom en l'absence de toute appellation indigène.

Le bras de Sokolo quitte la rive gauche du Niger actuel au coude situé un peu en amont de Sansanding.

Ce bras garde la direction du Nord jusqu'aux environs de Sokolo (120^{km}), à l'Est du village de Diébal.

Là il se divise en deux bras principaux : le bras du Débo qui aboutit au lac Débo à l'Est, et le bras de Bacikounou qui coule vers le Nord.

Le bras du Débo passe aux environs d'Alatona, au puits de Massabougou, aux mares de Matou, de Fori-Maounédé, à Sidi-Baba et Toulébambi.

Le bras de Bacikounou est marqué par les mares Zéguénékoro, Domoukoro, Kadiate, Dionga, El Beda, Taleh, Akor, Tichlitt-Mbarek, Khera el Khabbera et l'oued Akoumban.

Dans la région de Bacikounou, le fleuve se divisait en deux branches principales :

L'une, que j'appellerai *bras de Sonni Ali*, se dirigeait vers l'Est et allait rejoindre le lac Faguibine;

L'autre, *le bras d'Ourkem*, coulait vers l'Ouest et le Hodh.

Comme je l'ai signalé dans une Note précédente ⁽¹⁾ la plaine du Macina communique largement avec la plaine du Hodh et trois bras du Niger passaient entre Nara et Néma : les bras d'Ourkem, de Fodéré et de Nara.

Le bras de Nara quittait le bras de Sokolo au nord de Molodo et pénétrait dans le Hodh dans la région de Nara et de la mare de Kaouach.

Le bras de Fodéré quittait le bras de Bacikounou vers la mare de Tichlitt Mbarek et passait dans le Hodh à la mare de Fodéré, au sud du puits de Kaossa.

Le bras d'Ourkem continuait le bras de Bacikounou, passait aux environs du puits de Niout et aboutissait à la mare d'Ourkem.

(¹) RAYMOND FURON, *Observations géologiques dans le Hodh (Cercle de Néma, Soudan français)* (*Comptes rendus* 187, 1928, p. 354-355).

Qu'en advenait-il au delà? La région est trop peu connue pour qu'il soit possible de répondre avec certitude, bien que j'aie observé des alluvions anciennes très au nord de la mare d'Ourkem.

Il me paraît probable que les eaux du Niger drainées vers le Nord-Ouest devaient arriver à la trouée d'Enji qui met en communication l'Aouker et le Djouf occidental.

Conclusion. — Au Quaternaire ancien et moyen, l'écoulement des eaux du Niger étant impossible vers l'Est (seuils de El Hadjeirat et de Tosaye) se faisait vers le Nord, vers le Djouf qui était alors un immense lac dont les eaux pouvaient se déverser dans l'Atlantique par la trouée du Khat (Mauritanie). Un immense delta recouvrait tout le Macina : un bras aboutissait dans le Djouf oriental par le lac Faguibine, un autre passait dans le Djouf occidental par la trouée d'Enji.

CYTOLOGIE. — *La réduction chromatique chez Drosophila melanogaster et la théorie du crossing-over.* Note de MM. E. GUYÉNOT et A. NAVILLE, présentée par M. Caullery.

Bien qu'ayant été largement utilisée pour la construction de la théorie chromosomique de l'hérédité, la génétique de la Drosophile n'est pas assise sur une connaissance suffisante de la réduction chromatique dans cet organisme. Les études de Stevens, de Metz et de Huettner ont porté sur les cinèses de maturation, mais la préméiose est restée dans l'ombre. Récemment d'ailleurs, Jeffrey et Hicks (1925) ont relaté des observations d'après lesquelles, au cours de la première division réductionnelle, les chromosomes seraient en nombre inconstant, se rendraient irrégulièrement aux pôles, tandis que certains seraient même rejetés dans le cytoplasme. Un comportement aussi aberrant rappelle celui des bâtards d'espèces; pour les auteurs, il serait la signature de l'état hybride de la Drosophile, renverserait la théorie de l'hérédité, édifiée par Morgan et ses collaborateurs, et apporterait la preuve que les « soi-disant mutations » ne sont que la conséquence d'une ségrégation très complexe. Nos recherches nous ont permis d'établir les points suivants :

1° La numération de centaines de cinèses somatiques ou germinales apporte la preuve absolue de la constance numérique, de l'individualité et du dimorphisme sexuel des chromosomes.

2° Nous avons pu suivre l'évolution nucléaire des spermatocytes I, y

compris la phase préméiotique. Le noyau de l'auxocyte renferme des inclusions sidérophiles présentant certaines analogies avec des corps mitochondriaux, qui se fragmentent en boules, bâtonnets, simulant des chromosomes et venant souvent obscurcir la figure cinétique. Le choix d'une technique appropriée (fixateur, différenciation très poussée) permet de séparer ces éléments sidérophiles des véritables chromosomes. C'est par suite de l'emploi d'une technique tout à fait inadéquate que Jeffrey et Hicks ont été amenés à formuler une interprétation inexacte.

Les chromosomes forment des tétrades en nombre constant et toujours reconnaissables grâce à leurs formes caractéristiques. C'est à la première cinèse que sont ségrégés les hétérochromosomes. Par contre, on n'observe aucune figure correspondant au schéma classique du crossing-over; celui-ci d'ailleurs n'existe pas chez les mâles.

3° Nous avons pu de même suivre la phase préméiotique dans l'ovocyte I. Les figures y sont identiques à celles de la spermatogenèse et aucun stade ne correspond non plus au croisement et à l'enroulement par paires des chromosomes, tels que les suppose la théorie du crossing-over.

4° Ce dernier résultat est d'autant plus curieux que les prophases de toutes les cinèses somatiques (embryonnaires et goniales) montrent *toujours* un accouplement des chromosomes qui s'enroulent les uns autour des autres. C'est là où la théorie suppose le plus impérieusement la présence de ce comportement, représentatif du crossing-over, qu'il fait précisément défaut. Comme les résultats génétiques ne conduisent à admettre qu'un seul crossing-over, au cours de la formation des gamètes femelles, on arrive à cette conclusion paradoxale que les nombreuses divisions de la lignée germinale sont accompagnées de crossing-over morphologiques sans efficacité génétique et doivent être suivies d'un crossing-over génétique non représenté morphologiquement. Nos observations nous ayant montré que les chromosomes semblent réapparaître, au début de la préméiose, sous forme de fragments se soudant bout à bout, nous supposons que des erreurs, au cours de cette morphogenèse des chromosomes, peuvent réaliser ces échanges de parties qui conditionnent les recombinaisons factorielles. Si un tel mécanisme est réel, les conclusions tirées de l'étude du crossing-over, concernant l'arrangement linéaire des gènes, restent entièrement valables.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Les conditions d'action de l'asparaginase de l'Aspergillus niger*. Note (1) de M. D. BACH, présentée par M. Béhal.

Shibata (2) a signalé en 1903, dans le mycélium d'*Aspergillus niger*, l'existence d'une diastase capable de transformer l'asparagine en aspartate d'ammoniaque, par hydratation de la fonction amidée. Les conditions opératoires de l'auteur ne lui ont d'ailleurs pas permis d'obtenir une hydrolyse importante. Dernby (3) a retrouvé ce ferment dans la levure de bière mais n'a pas poussé plus loin son étude. Au cours de mes études sur l'hydrolyse de l'asparagine, j'ai été amené à étudier cette diastase dans le mycélium de l'*Aspergillus niger*.

La technique suivie a été essentiellement la suivante. La poudre fermentaire, obtenue par lavages à l'eau distillée et dessiccation à basse température de cultures de 3 à 4 jours, est mise en présence de solutions d'asparagine, à 0,50 pour 100 généralement, additionnées de tampons et amenées à une concentration en ions H déterminée. On utilise comme tampons un mélange de solutions N/100 de phtalate, phosphate, borate empruntées aux échelles colorimétriques de Clark et Lubs. L'effet régulateur de ce mélange s'étend de pH 2 à pH 10. Après un certain temps de contact, 21 heures le plus souvent, on sépare la poudre par filtration et dose l'ammoniaque apparue par entraînement à la vapeur d'eau et titrage acidimétrique. De la quantité d'ammoniaque formée, on déduit le pourcentage d'asparagine hydrolysée. Tous les essais sont effectués en présence de toluène.

Le ferment n'est actif que dans les milieux sensiblement neutres ou faiblement alcalins, de pH 6,5 à pH 10 environ, avec un optimum entre pH 8,4 et pH 8,6. Cette zone d'action est donc située tout entière du côté alcalin du point isoélectrique de l'asparagine, à pH 4,5 [Bach (4)]. On voit également que l'assimilation de l'asparagine par le champignon peut normalement s'effectuer sans l'intervention de cette diastase, puisque l'*Aspergillus niger* s'accommode généralement de milieux plus acides que pH 6 et peut y utiliser normalement et complètement l'asparagine.

(1) Séance du 12 novembre 1928.

(2) K. SHIBATA, *Beitr. z. Chem. Physiolog.*, 5, 1903, p. 384.

(3) K. G. DERNBY, *Bioch. Zeitschr.*, 81, 1917, p. 107.

(4) D. BACH, *Bull. Soc. Ch. biolog.*, 9, 1927, p. 384.

L'optimum de température se trouve à 42° , quand la réaction du milieu est égale à pH 8,6. Mais il peut varier quand la concentration en ions H varie elle-même. Ainsi, à pH 7,6 l'optimum de température est ramené à 31° . Dans les deux cas, la zone d'action très étendue commence avant $+7^{\circ}$ et s'étend jusqu'à $+70^{\circ}$.

Quand la concentration du substrat (asparagine) augmente, la quantité d'ammoniaque apparue en 21 heures tend vers une limite qui, à partir de 1 pour 100 d'asparagine, est indépendante de la concentration du substrat.

Comme l'avait observé Dernby (*loc. cit.*), on n'arrive jamais à obtenir l'hydratation complète de tout l'azote amidé. Si l'on prolonge le temps de contact, la réaction tend vers une limite qui, dans les cas les plus favorables (pH = 8,6, $T = 42^{\circ}$, asparagine = 0,50 pour 100, poudre fermentaire 1 pour 100), ne dépasse pas 80 pour 100 de la quantité d'asparagine mise en œuvre. La vitesse d'hydrolyse, après avoir été pratiquement constante au cours de la première journée, diminue ensuite rapidement, comme il ressort du tableau ci-dessous :

Durée en heures.....	6.	12.	18.	24	36.	48.	72.	96.	216.
Pour 100 d'asparagine									
hydrolysée.....	16,6	26,0	36,1	47,1	60,3	68,2	71,5	74,6	76

Ce freinage de la réaction est dû principalement à la destruction du ferment au cours de la macération. J'ai d'ailleurs observé qu'en présence d'asparagine l'auto-destruction de l'enzyme était retardée. L'effet protecteur de l'asparagine, pour une dose donnée d'enzyme, est proportionnel à sa concentration. Ainsi, en son absence, la destruction de l'asparaginase est pratiquement totale en 24 heures. Mais avec 0,50 pour 100 d'asparagine et 0,10 pour 100 de poudre fermentaire la vitesse de la réaction, au 17^e jour, est encore presque égale à la vitesse initiale.

Cette action protectrice de l'asparagine s'explique le plus commodément par l'existence d'une combinaison entre l'enzyme, et le substrat, suivant l'hypothèse de Michaelis-Menten. Cette combinaison est le premier stade obligatoire de la réaction diastasique et a ainsi, pour premier effet, de soustraire l'enzyme aux causes d'auto-inactivation.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la répartition du potassium dans l'organisme animal*. Note de MM. ALBERT LEULIER, LÉON VELLUZ et HENRI GRIFFON, présentée par M. A. Desgrez.

Le microdosage du potassium, en solutions pures, peut se faire sous forme de cobaltinitrite, en observant certaines précautions que nous avons précisées récemment ⁽¹⁾. Dans les tissus et organes, cette technique s'applique intégralement, à la condition de les minéraliser. Voici comment nous opérons :

15 à 20^{cs} de tissu ou d'organe sont placés dans un tube à centrifuger cylindrique, en verre Pyrex, et de 15^{cm³} environ de capacité. On verse sur ce fragment 0^{cm³},5 du mélange préconisé par Lematte, Boinot et Kahane ⁽²⁾ :

Acide sulfurique.....	3 ^{cm³} ,5
Acide perchlorique.....	6 ^{cm³} ,5

Le tube, incliné et disposé sur une toile d'amiante, est chauffé à la lampe à alcool. En opérant avec précautions, la destruction se fait régulièrement, sans projections, et s'achève en 30 à 45 minutes le plus souvent. Elle peut cependant être plus longue dans le cas d'organes riches en corps gras. Après refroidissement du liquide limpide ainsi obtenu, on ajoute 2^{cm³} d'eau distillée et l'on neutralise par le carbonate de lithium pur, mis en très léger excès, en évitant les projections. L'excès de carbonate est décomposé par quelques gouttes d'acide acétique; on ajoute alors 2^{cm³} de nitrite de sodium à 20 pour 100, puis 0^{cm³},5 d'acide acétique. Après 30 minutes au bain-marie bouillant, le liquide est refroidi. On opère le dosage suivant la technique habituelle, en tenant compte de ce que le volume de la liqueur finale est voisin de 5^{cm³}.

Voici les résultats obtenus en ce qui concerne le cobaye (moyenne de deux résultats concordants) :

⁽¹⁾ A. LEULIER, L. VELLUZ et H. GRIFFON, *Sur le microdosage du potassium sous forme de cobaltinitrite* (Bull. Soc. Ch. biol., 10, 1928, p. 891).

⁽²⁾ LEMATTE, BOINOT et KAHANE, *Dosage des minéraux contenus dans les principaux organes utilisés en opothérapie* (J. Ph. Ch., 3, 1927, p. 335).

I. — *Tissus musculaires* ⁽¹⁾.

Petit intestin.	Cœur.	Muscle de la cuisse.
2,49	4,15	5,40
2,52	3,89	5,49
2,67	4,00	5,45
2,54	3,99	5,47
2,50	3,99	5,74
-	3,88	6,10
-	3,68	5,81
-	4,11	6,06
-	-	5,06
Moyennes..... 2,54	3,96	5,62

II. — *Organes* ⁽¹⁾.

Rate.	Poumons.	Surrénales.	Foie.	Reins.	Vessie.
5,53	4,34	5,20	4,76	4,31	4,24
5,99	4,13	4,61	4,80	3,69	3,68
-	4,84	5,38	4,67	4,19	4,80
-	3,87	5,22	-	-	3,53
-	-	4,62	-	-	4,54

Les résultats ci-dessus concernent des cobayes, mâles ou femelles, de poids et d'âge très variables. La teneur en potassium des tissus musculaires et organes étudiés paraît cependant varier entre des limites assez rapprochées. Cette constance apparaît particulièrement dans le cas du petit intestin, du cœur et du muscle de la cuisse qui correspondent aux types physiologiques : muscle lisse involontaire, muscle strié involontaire et muscle strié volontaire. Nous remarquons que le taux du potassium y croît sensiblement du simple au double, d'un type extrême à l'autre ; le muscle cardiaque, en quelque sorte mixte au point de vue fonctionnel, présente un taux moyen intermédiaire. Les variations observées ne peuvent être attribuées à une inégalité de la teneur en eau du muscle étudié. Cette teneur a été déterminée sur cinq cobayes :

(1) Résultats en grammes de potassium pour 1000 de tissus ou d'organes frais.

Eau en grammes pour 1000 de tissu frais.

	Petit intestin.	Cœur.	Muscle.
	860	801	758
	840	800	752
	874	812	771
	876	814	755
	860	806	751
Moyennes	862	907	757

d'où l'on peut déduire

Potassium en grammes pour 1000 de tissu sec.

Petit intestin	18,4
Cœur	20,2
Muscle de la cuisse	23,1

Ces données extrêmement nettes dans le cas du cobaye soulignent la dépendance mutuelle entre la différenciation des fibres musculaires et leur teneur en potassium.

MICROBIOLOGIE. — *Sur l'adsorption du venin de cobra et de la toxine diphtérique par le charbon.* Note de M. A. BOQUET, présentée par M. Calmette.

L'adsorption des venins par diverses substances en suspension très fine dans l'eau, ou à l'état de pseudo-solutions colloïdales (noir animal, amidon, protagon, cholestérine, caséine, etc.), est un fait bien connu depuis les travaux de Landsteiner et Raubitschek, Mintz, Zünz et d'autres auteurs. Comparable à l'adsorption des toxines, signalée pour la première fois par Roux et Yersin en 1889, elle consiste dans la formation d'un complexe dont la stabilité varie avec les conditions physico-chimiques de l'expérience et les produits mis en œuvre. En ce qui concerne le charbon (noir animal, charbon de bois pulvérisé), les résultats diffèrent, toutes choses égales d'ailleurs, selon la grosseur des particules en suspension dans le liquide vecteur et leur pureté; c'est pourquoi, disposant de cette substance à l'état de grains d'une extrême finesse (Norrit supra), nous reprenons l'étude de l'adsorption des venins et des toxines, en vue de préciser les caractères du phénomène et les propriétés biologiques du complexe qui en résulte. Voici,

en résumé, les constatations que nous avons faites au cours de nos expériences préliminaires.

50^{mg} de venin de cobra desséché sont dissous dans 50^{cm³} d'eau physiologique (pH : 6,8), puis additionnés de 1^g de charbon stérilisé; on agite, on laisse le mélange en contact pendant 2 heures au laboratoire ou à l'étuve et l'on filtre sur papier jusqu'à ce que le liquide s'écoule limpide.

Le filtrat, l'adsorbant ainsi séparé et la suspension telle quelle se montrent également inoffensifs. On peut en injecter au cobaye et à la souris, par la voie sous-cutanée, des quantités correspondant à 125 doses mortelles, au minimum, sans observer aucun des signes immédiats ou tardifs, locaux ou généraux, de l'envenimation. Les lapins supportent, sans dommage, 20^{mg} de venin adsorbé, injecté sous la peau et, en injection intraveineuse, une dose de filtrat équivalant à 100^{mg} de ce poison.

Cette inactivation du venin par le charbon est presque *instantanée* et indépendante de la température, au moins entre 12 et 38°; 8 à 10 secondes de contact au laboratoire ou à l'étuve suffisent. Elle s'effectue avec la même énergie *dans le sérum pur* de cheval que dans l'eau physiologique.

La dose minimum active de charbon varie avec la concentration du poison dissous : 20 à 25^{mg} adsorbent 1^{mg} de venin en solution à 1 pour 1000 dans l'eau physiologique; mais la même dose laisse une petite quantité de venin libre dans une solution à 1 pour 500 (titrage sur la souris).

Ni la chaleur (chauffage à 70° pendant 30 minutes), ni les acides (0^{cm³}, 2 à 0^{cm³}, 5 pour 10 de HCl N/10) ne libèrent le venin fixé sur le charbon.

Les cobayes qui ont reçu sous la peau, en une ou deux injections, 5 à 25^{mg} de *venin adsorbé*, succombent lorsqu'on leur injecte, 3 ou 4 semaines plus tard, trois doses mortelles du même poison dissous; chez quelques-uns toutefois, la mort ne survient que 8 à 24 heures après celle des témoins. De même une ou deux injections sous-cutanées (cobayes) ou intraveineuses (lapins) de filtrat, correspondant à 10 et 50^{mg} de venin, ne protègent pas les animaux contre trois doses mortelles. Donc absence d'immunité ou immunité faible.

Inoculés sous la peau à trois reprises, à 8 jours d'intervalle, avec 180, 80 et 120^{mg} de venin adsorbé, les lapins fournissent un sérum (saignée 11 jours après la dernière injection) qui floccule avec une quantité égale d'une solution à 5 pour 1000 de venin chauffée une demi-heure à 70° et filtrée sur papier; ce qui démontre que, malgré l'absence de tout symptôme d'intoxication, une partie des protéines liées au venin et adsorbées par le charbon